

Untersuchungen zum
Mechanismus der Reduktion
von koordiniertem Distickstoff
in Mangan-Komplexen

vorgelegt von
Peter Klostermann
aus Schwelm

1981

1981 #254



Digitized by the Internet Archive
in 2026

Untersuchungen zum Mechanismus der Reduktion von koordiniertem Distickstoff in Mangan-Komplexen

Den Naturwissenschaftlichen Fakultäten
der Friedrich-Alexander-Universität Erlangen - Nürnberg
zur
Erlangung des Doktorgrades

vorgelegt von
Peter Klostermann
aus Schwelm

Als Dissertation genehmigt von den Naturwissenschaft-
lichen Fakultäten der Universität Erlangen-Nürnberg



Tag der mündlichen Prüfung: 3. Juni 1981

Vorsitzender der Promotionskommission:

Professor Dr. H. Wegener

Erstberichterstatter: Professor Dr. D. Sellmann

Zweitberichterstatter: Professor Dr. W.P. Fehlhammer

Die vorliegende Arbeit wurde von Juli 1978 bis Dezember 1980 im Laboratorium für Anorganische und Analytische Chemie der Universität-Gesamthochschule Paderborn und im Institut für Anorganische Chemie II der Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg unter Anleitung von Herrn Prof. Dr. D. Sellmann durchgeführt.

Herrn Prof. Dr. Dieter Sellmann möchte ich für die Stellung des Themas und die verständnisvolle, vielfältige Förderung meinen Dank aussprechen.

Ich danke Herrn Prof. Dr. H. Marsmann und Herrn H.E. Jonk für die Aufnahme von ^1H -NMR-Tiefstemperaturspektren, Herrn H.-J. Reineke für die Aufnahme der Massenspektren und Herrn D. Karrasch für die Ausführung der Elementaranalysen.

Mein Dank gilt ferner allen Mitarbeitern unseres Arbeitskreises.

Verzeichnis der verwendeten Abkürzungen:

Cp = pentahapto-Cyclopentadienyl- [$\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$]

Me = Methyl- [CH_3]

Et = Ethyl- [C_2H_5]

Ph = Phenyl- [C_6H_5]

HMB = Hexamethylbenzol [$\text{C}_6(\text{CH}_3)_6$]

THF = Tetrahydrofuran [$\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$]

Et_2O = Diethylether [$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$]

EI = Elektronenstoßionisation

FD = Felddesorption

ν = Valenzschwingung

δ_s = Deformationsschwingung, symmetrisch

vw = very weak (sehr schwach)

w = weak (schwach)

m = medium (mittel)

s = strong (stark)

vs = very strong (sehr stark)

δ = chemische Verschiebung bezogen auf
Tetramethylsilan

INHALTSVERZEICHNIS

1. EINLEITUNG	1
1.1. Grundlagen der enzymatischen und nicht- enzymatischen Distickstoff-Fixierung	1
1.2. Diskutierte Reduktionsmechanismen	2
1.3. Problemstellung	4
2. ERGEBNISSE UND DISKUSSION	7
2.1. Untersuchung des nucleophilen Angriffs von Lithiumorganylen auf $\text{CpMn(CO)}_2\text{N}_2$	7
2.1.1. Reaktion mit MeLi	10
2.1.2. Reaktion mit PhLi	16
2.2. Untersuchung des elektrophilen Angriffs von H_2SO_4 bzw. von Alkylierungsagenzien auf die gebildeten RLi-Addukte	20
2.2.1. Reaktionen mit H_2SO_4	21
2.2.2. Reaktionen mit Me_3OBF_4	28
2.2.3. Reaktionen mit Et_3OBF_4	43
2.2.4. Reaktionen mit weiteren Elektrophilen	46
2.2.5. Zusammenfassende Darstellung der Reaktionsabläufe	56
2.3. Zusammenfassung der ν_{N_2} - bzw. der ν_{CO} - schwingungsspektroskopischer Daten in THF-Lösung	61

3. EXPERIMENTELLER TEIL	62
3.1. Allgemeines	62
3.2. Versuchsbeschreibungen	64
3.2.1. Darstellung der MeLi-Addukte	64
- und deren Reaktionen mit Me_3OBF_4 , Et_3OBF_4 ,	
3.2.12. MeI, PhCH_2Br , Me_3SiCl und $(\text{MeO})_2\text{SO}_2$	
3.2.13. Darstellung der PhLi-Addukte	71
- und deren Reaktionen mit H_2SO_4 ,	
3.2.19. Me_3OBF_4 , MeOSO_2F und $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{CH}_2\text{N}_2$	
3.2.20. Darstellung von $\text{CpMn}(\text{CO})_2[(\text{Ph})\text{HN}-\text{NH}(\text{Me})]$,	77
- $\text{CpMn}(\text{CO})_2\text{N}(\text{Ph})=\text{NMe}$ und	
3.2.21. $[\text{CpMn}(\text{CO})_2]_2\text{PhN}=\text{NMe}$	
4. ZUSAMMENFASSUNG	81
5. LITERATUR	87

1. Einleitung

1.1. Grundlagen der enzymatischen und nicht- enzymatischen Distickstoff-Fixierung

Um molekularen Stickstoff nach dem HABER-BOSCH-Verfahren zu Ammoniak zu hydrieren ist ein hoher energetischer und technischer Aufwand erforderlich. Selbst bei 200 bar Gasdruck läuft die Eisen-katalysierte Reaktion erst bei einer Temperatur von 500°C mit ausreichender Geschwindigkeit ab, aufgrund des exothermen Charakters aber nur noch mit relativ geringer Ausbeute.

Eleganter lösen einige Mikroorganismen und Pflanzen dieses Problem durch enzymatische N₂-Fixierung und Reduktion zum biosynthetisch bedeutsamen Ammoniak in hohen Ausbeuten unter milden Bedingungen, 20°C und Normaldruck. Die Aufklärung von Struktur und Wirkungsweise der N₂-fixierenden Enzyme, der Nitrogenasen, ist das Ziel vieler, vorwiegend biochemisch orientierter, Arbeitsgruppen. Es gilt heute als wahrscheinlich, daß die aktiven Zentren der Nitrogenasen die Übergangsmetalle Molybdän und Eisen enthalten und Schwefelatome als Liganden fungieren [1].

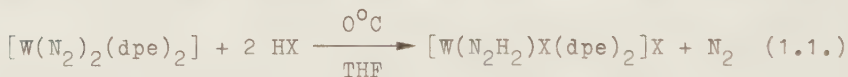
Schon 1964 wurde von VOL'PIN und SHUR [2] bei der Untersuchung von ZIEGLER-NATTA-Katalysatoren festgestellt, daß diese Systeme in aprotischen Lösungsmitteln Distickstoff adsorbieren und bei der Hydrolyse Ammoniak

entwickeln. Es konnten jedoch keine definierten Zwischenstufen isoliert werden und damit keine Aussagen über den Reaktionsmechanismus erfolgen.

Seit der Entdeckung des ersten eindeutig charakterisierten Distickstoff-Übergangsmetall-Komplexes $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{N}_2]\text{Cl}_2$ von ALLEN und SENOFF [3] im Jahre 1965, konnte das Problem der nichtenzymatischen Reduktion des koordinierten Distickstoffs gezielt angegangen werden.

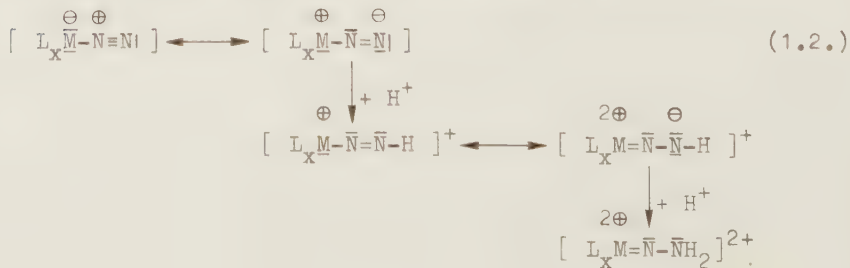
1.2. Diskutierte Reduktionsmechanismen

CHATT et al. [4a] gelang 1972 die Reduktion des N_2 -Liganden in Distickstoff-Komplexen durch Protonierung mit überschüssigem Halogenwasserstoff in Tetrahydrofuran-Lösung bei 0°C und die Charakterisierung einer N_2H_2 -Zwischenstufe.



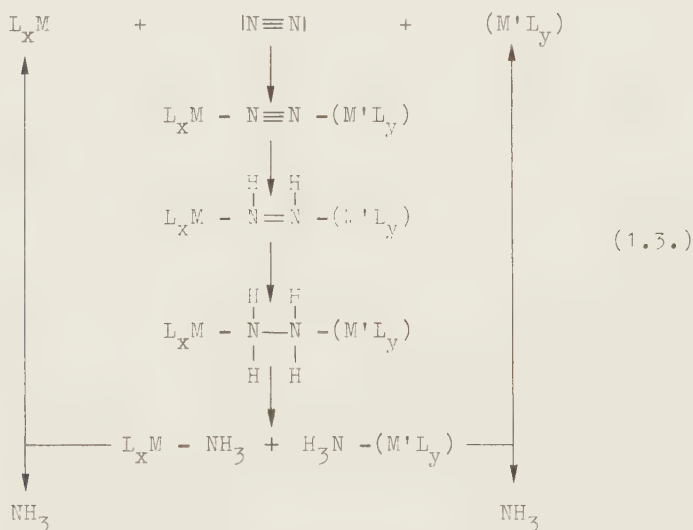
$\text{dpe} = 1,2\text{-Bis-diphenylphosphino-ethan}$ $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$

Für den N_2H_2 -Liganden wurde die Hydrazidostruktur $[\text{W}=\text{N}-\text{NH}_2]$ röntgenographisch ermittelt [4b]. Folgender mechanistischer Ablauf der Reduktion wird diskutiert [4c]:



Diese Reduktion des Distickstoff-Liganden ist also nur durch Elektronenübertragung vom Metallzentrum auf den Liganden möglich, d.h. es erfolgt eine Oxidation des Zentralatoms.

Der für die enzymatische N_2 -Reduktion postulierte molekulare Mechanismus über Zwei-Elektronen-Reduktionsschritte beinhaltet jedoch eine Diazen-Zwischenstufe:

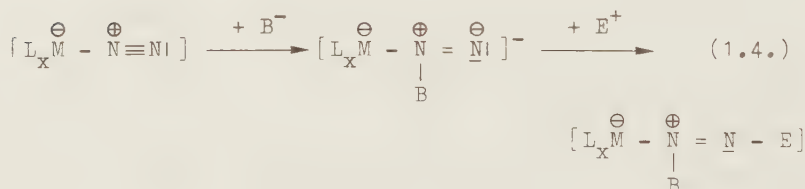


Bislang muß offenbleiben, ob bei der Koordination des Distickstoffs und seiner Reduktionsprodukte ein oder mehrere Metallzentren beteiligt sind.

Alle Zwischenstufen konnten in den letzten Jahren als metallorganische Modellsubstanzen in Form von ein- und zweikernigen Übergangsmetall-Komplexen synthetisiert werden [5].

Auch die Reduktion des koordinierten Distickstoffs, ohne zwischenzeitliche Elektronenbeteiligung des Metallzentrums, durch konsekutiven nucleophilen und elektrophilen Angriff auf den Distickstoff-Liganden und Bildung der entscheidenden Diazen-Zwischenstufe konnte in jüngster Zeit erreicht werden [6].

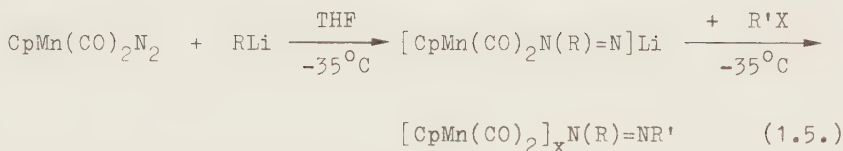
Für diesen Zweielektronen-Reduktionsschritt wird der folgende molekulare Mechanismus postuliert:



Die Abspaltung des Diazen-Liganden und erneute Koordination von Distickstoff am reaktivierten Metallzentrum läßt eine cyclische Durchführung der Reaktion und damit eine prinzipiell katalytische N_2 -Reduktion zu [7].

1.3. Problemstellung

Die wichtige Reduktion von koordiniertem Distickstoff zur ebenfalls komplex gebundenen Diazen-Stufe konnte bei der Modells substanz $CpMn(CO)_2N_2$ erfolgreich durchgeführt und die Diazen-Komplexe $CpMn(CO)_2N(Me)=NMe$, $CpMn(CO)_2N(Ph)=NH$ und $[CpMn(CO)_2]_2N(Ph)=NH$, nach einem der Gleichung 1.4. entsprechenden Reaktionsverlauf, erhalten werden [6,7]:



- a) R = Me , R'X = Me₃OBF₄ , x = 1
 b) R = Ph , R'X = H₂SO₄ , x = 1 und 2

Zur reduktiven Darstellung dieser Komplexe ist zu bemerken, daß die Diazen-Verbindungen nur bei exakter Einhaltung der Reaktionsparameter - Temperatur, Zeit, Konzentrationen, Chromatographieablauf - in geringen Ausbeuten isoliert werden konnten. Insbesondere die Chromatographiebedingungen waren von besonderem Einfluß, da nur bei der Verwendung von SiO₂ als Adsorbens - nähere Angaben im experimentellen Teil - Diazen-Komplexe erhalten werden konnten, nicht dagegen bei der Verwendung von Al₂O₃. Da die Chromatographietemperatur ebenfalls genau eingehalten werden mußte, ist die Bildung der Diazen-Komplexe durch eine, erst im Laufe der chromatographischen Aufarbeitung, stattfindende Reaktion in Betracht zu ziehen. Weiterhin konnte bei früheren Untersuchungen keine Alkylierung der durch Umsetzung von CpMn(CO)₂N₂ mit PhLi erhaltenen Addukte zu entsprechenden Diazen-Komplexen erzielt werden [6]. Eine weitere Unsicherheit über den tatsächlichen Reaktionsablauf rührte daher, daß die Umsetzungen gemäß Gleichung 1.5. zwar stets bei tiefen Temperaturen durchgeführt wurden, die IR-spektroskopische Verfolgung

der Reaktionen jedoch mangels geeigneter Küvetten nur bei Raumtemperatur möglich war.

Der geschilderte Sachverhalt ließ daher einen komplexeren Reaktionsmechanismus vermuten als in Gleichung 1.4. angegeben. Aufgabe der vorliegenden Arbeit war es, durch konsequente Verfolgung des Reaktionsgeschehens mittels Tieftemperatur-IR-Spektroskopie Aufklärung über dessen Ablauf zu erlangen.

Die IR-Spektroskopie ist die Methode der Wahl, da aus der Frequenz, der Anzahl und dem Intensitätsverhältnis der Absorptionen von N_2 - und CO-Komplexen detaillierte Rückschlüsse auf die Konstitution und in vielen Fällen auch auf die Struktur dieser Verbindungen gezogen werden können.

1H -NMR-spektrometrische Untersuchungen haben sich bei dem bearbeiteten Problem als unvorteilhaft erwiesen, da immer eine deutliche Signalverbreiterung, hervorgerufen durch paramagnetische Verunreinigungen, und Überlappung der Cyclopentadienyl-Signale festzustellen war.

Von der reduktiven Synthese des unsymmetrisch substituierten Diazen-komplexes $CpMn(CO)_2N(Ph)=NMe$ - der gegenüber $CpMn(CO)_2N(Ph)NH$ eine höhere Stabilität aufweisen und damit eine leichtere Strukturaufklärung ermöglichen sollte - wurde erwartet, durch die Röntgenstrukturanalyse des Komplexes zu bestätigen, daß der nucleophile Angriff des Lithiumorganyls tatsächlich am metallständigen N-Atom des Distickstoff-Liganden erfolgt.

2. Ergebnisse und Diskussion

2.1. Untersuchung des nucleophilen Angriffs von Lithium-organylen auf $\text{CpMn(CO)}_2\text{N}_2$

Cyclopentadienyl-distickstoff-dicarbonyl-mangan ist ein durch die Oxidation von $\text{CpMn(CO)}_2\text{N}_2\text{H}_4$ mit H_2O_2 bei -10°C in Ausbeuten zwischen 30 und 50 % darstellbarer Distickstoff-Komplex, der in Substanz für kurze Zeit luft- und raumtemperaturstabil ist.^[5c] Der so synthetisierbare, aus der Reaktionsmischung durch Sublimation isolierte Komplex enthält als Verunreinigung 10 - 20 % durch partielle Zersetzung entstandenes CpMn(CO)_3 . Die Abtrennung des CpMn(CO)_3 gelingt mittels Hochdruck-Flüssigkeits-Chromatographie (150 bar, -15°C)^[8]. Für die nachfolgend beschriebenen Untersuchungen wurde dagegen das noch ca. 10 % CpMn(CO)_3 enthaltende Komplex-Gemisch eingesetzt.

$\text{CpMn(CO)}_2\text{N}_2$ ist eine als Modellsubstanz zur Untersuchung des Reduktionsverhaltens des Distickstoff-Liganden im Grunde genommen ungünstige Verbindung, da der energetische Unterschied der tiefsten unbesetzten Molekülorbitale (π^* -Orbitale) der CO- bzw. N_2 -Liganden, die Elektronen des Elektrophils aufnehmen können, sehr gering ist^[9]. Die Reduktion von CO-Liganden zu Acylat-Liganden ($-\text{C(R)O}^\ominus$) in Übergangsmetall-carbonyl-Komplexen durch Reaktion mit Lithiumorganylen ist wohlbekannt^[10]. Daß trotzdem der N_2 -Ligand in $\text{CpMn(CO)}_2\text{N}_2$ das elektrophilste Zentrum darstellt, ist daher um so überraschender. Dieser Sachverhalt

muß aber durch den experimentellen Befund, d.h. reduktiv erhaltene Diazen-Komplexe, angenommen werden und konnte in jüngster Zeit erneut durch die reduktive Synthese von $\text{HMB-Cr(CO)}_2\text{-N(Ph)=NH-Cr(CO)}_5$ untermauert werden [11].

Wird $\text{CpMn(CO)}_2\text{N}_2$ mit MeLi bzw. PhLi bei -35°C in THF-Lösung umgesetzt, so zeigt das bei einer Temperatur von $+20^\circ\text{C}$ aufgenommene IR-Spektrum nach kurzer Reaktionszeit nicht mehr die IR-Absorptionen des Distickstoff-Komplexes bei $2160\text{ cm}^{-1}(\nu_{\text{N}_2})$ und $1970, 1910\text{ cm}^{-1}(\nu_{\text{CO}})$, sondern z.B. im Falle von MeLi die Absorptionen einer Dicarboxylverbindung mit zwei ν_{CO} -Banden bei 1860 und 1740 cm^{-1} (Abb.1).

Abbildung 1 :

Raumtemperatur-IR-Spektren von $\text{CpMn(CO)}_2\text{N}_2$ (—) und nach dessen Umsetzung mit MeLi (-----) in THF-Lösung.

x: ν_{CO} -Absorptionen von CpMn(CO)_3 .

*: ν_{CO} -Absorptionen von $[\text{CpMn(CO)}_2\text{C(Me)O}]\text{Li}$

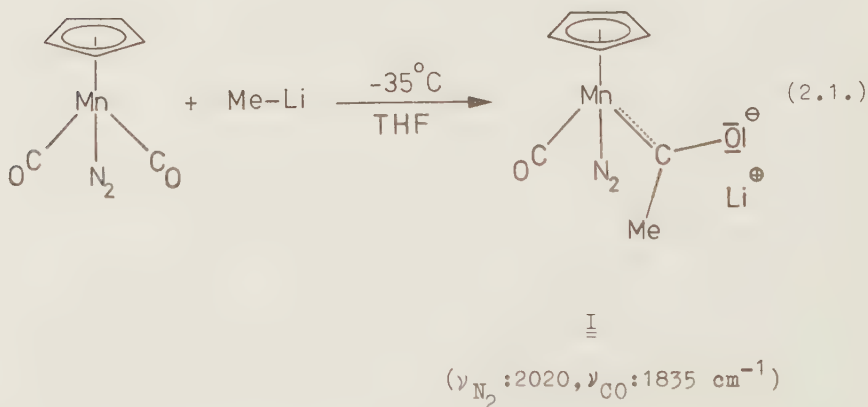


Abbildung 1 zeigt die bei der Bildung von anionischen Carbonylkomplexen typische Verschiebung der ν_{CO} -Absorptionen zu niedrigeren Frequenzen durch Verstärkung der ($d_{\pi-p\pi}$)-Rückbindung und Schwächung der CO- π -Bindung. Ein analoges Verhalten wurde bei der Umsetzung von Carbonyl- zu Acylat-Komplexen festgestellt [10].

Wird die Reaktion von $\text{CpMn(CO)}_2\text{N}_2$ mit Lithiumorganylen mittels Tieftemperatur-IR-Spektroskopie verfolgt, so zeigt sich jedoch ein völlig anderes Bild. Für diese nachfolgend beschriebenen Tieftemperatur-IR-Untersuchungen wurde eine spezielle, bis auf Temperaturen von -100°C kühlbare IR-Küvette verwendet, die es gestattete, kalte Lösungen einzufüllen und untersuchen zu können, ohne daß ein zwischenzeitliches Erwärmen der Lösung zu befürchten gewesen wäre. Dazu wurden - in ihrem grundsätzlichen Bau schon seit Jahren bekannte und mittlerweile auch käufliche - IR-Küvetten so umgebaut, daß ständige Routine-messungen in kurzen Zeitabständen durchgeführt werden konnten.

2.1.1. Reaktion mit MeLi

Wird $\text{CpMn(CO)}_2\text{N}_2$ mit MeLi in THF-Lösung bei -35°C umgesetzt und die Reaktion mittels Tieftemperatur-IR-Spektroskopie verfolgt, so zeigt das IR-Spektrum nicht die bei Raumtemperatur beobachteten Banden einer Dicarbonylverbindung, sondern Absorptionen bei 2020 und 1835 cm^{-1} (Abb.2). Die Lage und das Intensitätsverhältnis der Absorptionen lassen diese nur als ν_{N_2} -(2020 cm^{-1}) und ν_{CO} -(1835 cm^{-1}) Schwingungsbanden interpretieren, d.h. es wird ein Distickstoff-monocarbonyl-acylat-Komplex gebildet. Damit ist sichergestellt, daß primär keine Reduktion des Distickstoff-Liganden, sondern der nucleophile Angriff am C-Atom eines Carbonyl-Liganden stattfindet.



Die Reaktion nach Gleichung 2.1. ist erst nach 7 h und Erhöhung der Temperatur von -35°C auf -20°C vollständig. Die hellbraune Farbe der THF-Lösung verändert sich während dieser Umsetzung nicht.

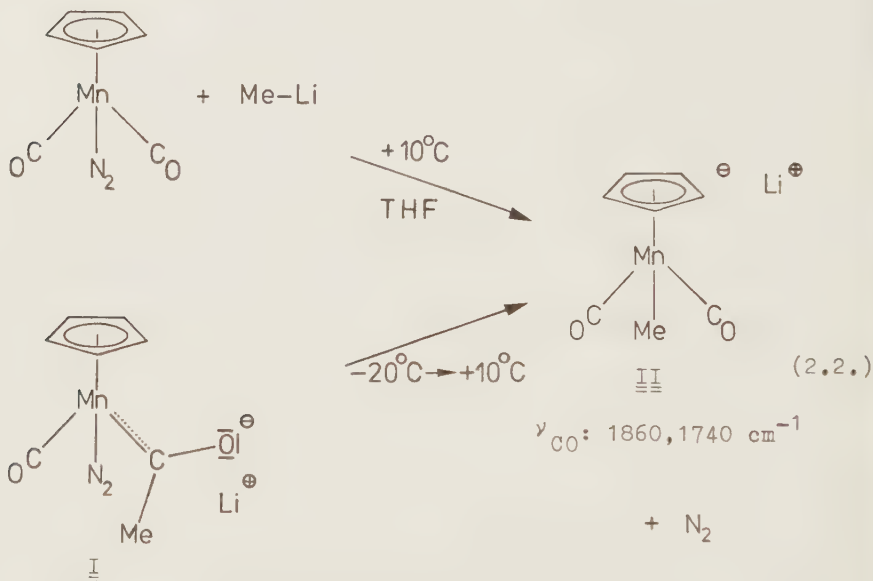
Abbildung 2 :

Tieftemperatur-
IR-Spektren der
Reaktionslösung
von $\text{CpMn}(\text{CO})_2\text{N}_2$
und MeLi vor (—)
und nach (-----)
der Umsetzung
in THF



Wird die nach Gleichung 2.1. erhaltene THF-Lösung von $[\text{CpMn}(\text{CO})(\text{N}_2)\text{C}(\text{Me})\text{O}]\text{Li}$ I von -20°C auf $+10^\circ\text{C}$ erwärmt, so ist eine N_2 -Entwicklung - begleitet von einer Dunkelfärbung der Reaktionslösung - festzustellen. Die entwickelte Gasmenge entspricht einer quantitativen Abspaltung des N_2 -Liganden. Wird $\text{CpMn}(\text{CO})_2\text{N}_2$ mit MeLi direkt bei $+10^\circ\text{C}$ umgesetzt, so ist die Gasentwicklung in wenigen Minuten beendet. Das IR-Spektrum zeigt in beiden Fällen die auch bei früheren Untersuchungen beobachteten ν_{CO} -Absorptionen bei 1860 und 1740 cm^{-1} (Abb.1).

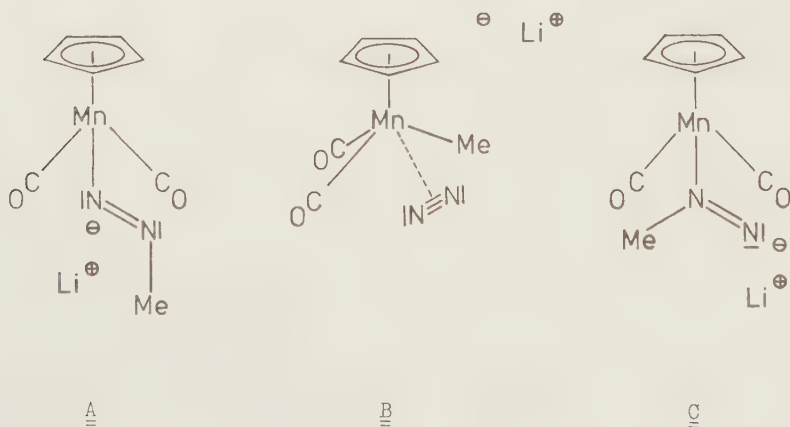
Aus der Reaktionslösung läßt sich das bisher unbekannte $[\text{CpMn}(\text{CO})_2\text{Me}]\text{Li}$ III als braunes, extrem oxidationsempfindliches Pulver isolieren, so daß folgender Reaktionsverlauf anzunehmen ist :



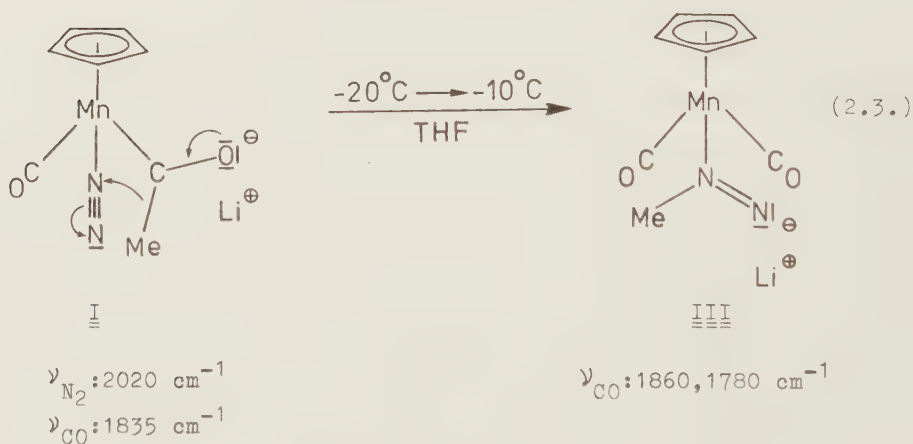
Das ^1H -NMR-Spektrum des isolierten Produktes in d_8 -Tetrahydrofuran bei $-\text{30}^\circ\text{C}$ zeigt neben den Cyclopentadienyl- und Methyl-Signalen im Verhältnis von 5 : 3 bei $\delta = +3,9$ ppm bzw. $-1,1$ ppm noch zusätzliche CH_2 -Signale von THF im Verhältnis von 16 : 16 bei $\delta = +3,4$ bzw. $+1,5$ ppm; letztere zeigen, daß III wahrscheinlich als $[\text{CpMn}(\text{CO})_2\text{Me}][\text{Li}(\text{THF})_4]$ mit 4 Solvat-Molekülen THF kristallisiert. Die starke Hochfeldverschiebung des Methylsignals ist typisch für

direkt metallgebundene Methylgruppen [12]. Die massenspektrometrisch erhaltene Molmasse von 486 (Felddesorptionsmethode) bestätigt die nach den ^1H -NMR-Daten angenommene Konstitution.

Der nach Gleichung 2.1. aus $\text{CpMn}(\text{CO})_2\text{N}_2$ und MeLi gebildete Distickstoff-monocarbonyl-acylat-Komplex I reagiert nicht nur unter N_2 -Abspaltung nach Gleichung 2.2. . Beim vorsichtigen Erwärmen seiner THF-Lösung von -20°C auf -10°C weist er vielmehr eine Umlagerung in eine Dicarbonylverbindung mit ν_{CO} -Absorptionen bei 1860 und 1780 cm^{-1} auf, bei der eine Gasentwicklung, die den Verlust des N_2 -Liganden anzeigen würde, nicht festzustellen ist. Als Umlagerungsreaktion muß eine bei metallorganischen Komplexen häufig auftretende Methylgruppenwanderung angenommen werden [13]. Im vorliegenden Fall sind folgende anionische Zwischenstufen zu diskutieren :



Eine Methylgruppenwanderung an das elektronenreichere A-Stickstoffatom und Bildung von A ist wenig wahrscheinlich. Gegen die Umlagerung zu B spricht neben der bisher in einkernigen N_2 -Komplexen nicht nachgewiesenen "side-on"-Bindung des Distickstoff-Liganden und der Erhöhung der Koordinationszahl des Mangan-Zentralatoms vor allen Dingen die Verletzung der Edelgasregel. Am besten lassen sich die experimentellen Befunde durch die Umlagerung zum Dicarboxyl-diazenido-Komplex C bzw. III nach Gleichung 2.3. erklären :



Allerdings läßt sich die Umsetzung nach Gleichung 2.3. nicht soweit optimieren, daß der Diazenido-Komplex III als alleiniges Folgeprodukt entsteht, da bei Temperaturen oberhalb von -10°C auch die N_2 -Abspaltung unter Bildung von $[\text{CpMn}(\text{CO})_2\text{Me}]\text{Li}$ II beginnt.

Bei einigen Umsetzungen von $\text{CpMn}(\text{CO})_2\text{N}_2$ mit MeLi konnte IR-spektroskopisch die Bildung weiterer Verbindungen mit schwachen Absorptionen bei 2120 und 1980 cm^{-1} festgestellt werden. Diese Banden besitzen zur ν_{N_2} -Absorption des $\text{CpMn}(\text{CO})_2\text{N}_2$ bei 2160 cm^{-1} bzw. der ν_{CO} -Bande von $\text{CpMn}(\text{CO})_3$ bei 2020 cm^{-1} die gleiche Wellenzahldifferenz. Entsprechende IR-spektroskopische Befunde wurden auch bei Reduktionsversuchen von $\text{CpRe}(\text{CO})_2\text{N}_2$ mit PhLi erhalten ^[14]. Wie eine Kontrollreaktion von $\text{CpMn}(\text{CO})_3$ mit MeLi zeigte, kann die Absorption bei 1980 cm^{-1} eindeutig einem $\text{CpMn}(\text{CO})_3$ - Folgeprodukt zugeordnet werden; diese Schwingungsbande gewinnt an Intensität, wenn MeLi im Überschuß vorliegt. Die bei 2120 cm^{-1} auftretende Absorption muß einer ν_{N_2} -Schwingung zugeordnet werden; sie ist nur bei Tieftemperatur-Umsetzungen ($T < 20^\circ\text{C}$) und auch nur im Tieftemperatur-IR-Spektrum zu beobachten, wenn der größte Teil des $\text{CpMn}(\text{CO})_2\text{N}_2$ bereits abreagiert hat. Für beide Verbindungen können noch keine Strukturen vorgeschlagen werden, da gegebenenfalls korrespondierende ν_{CO} -Absorptionen durch intensivere Schwingungsbanden im IR-Spektrum überlagert sind.

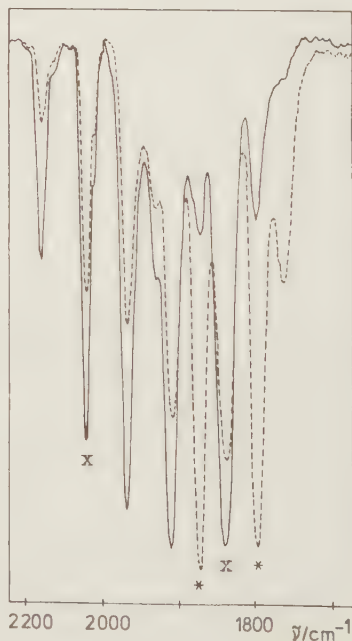
Diese - zwar nur in untergeordnetem Maße auftretenden - weiteren Umsetzungsprodukte zeigen, daß neben den aufgeführten Reaktionswegen noch andere, bisher nicht aufgeklärte, möglich sind.

2.1.2. Reaktion mit PhLi

Auch mit PhLi reagiert $\text{CpMn(CO)}_2\text{N}_2$ analog zu Gleichung 2.1. primär zu einem Distickstoff-monocarbonyl-acylat-Komplex $[\text{CpMn(CO)(N}_2\text{)C(Ph)O}]\text{Li}$ IV mit IR-Absorptionen bei 2040 cm^{-1} (ν_{N_2}) und 1840 cm^{-1} (ν_{CO}). IV setzt sich bei einer Temperatur von -25°C in ca. 8 h nahezu vollständig zu einer Dicarbonylverbindung mit ν_{CO} -Absorptionen bei 1870 und 1795 cm^{-1} um, ohne daß eine N_2 -Abspaltung festzustellen ist. Die Lage und Intensität der Banden läßt sich nur mit Carbonyl-Valenzschwingungen vereinbaren. Auch bei der Umlagerung von $[\text{CpMn(CO)(N}_2\text{)C(Ph)O}]\text{Li}$ IV stellt der Diazenido-Komplex $[\text{CpMn(CO)}_2\text{N(Ph)=N}]\text{Li}$ V aufgrund der experimentellen Befunde das wahrscheinlichste, durch Phenylgruppenwanderung entstehende Endprodukt dar.

Abbildung 3 :

Tieftemperatur-IR-Spektren der Umlagerung von $[\text{CpMn(CO)(N}_2\text{)C(Ph)O}]\text{Li}$ IV (—), Absorptionen mit x gekennzeichnet, zu $[\text{CpMn(CO)}_2\text{N(Ph)=N}]\text{Li}$ V (----), Absorptionen mit * gekennzeichnet.



Die Umlagerung zu $[\text{CpMn}(\text{CO})_2\text{N}(\text{Ph})=\text{N}]\text{Li}$ V, analog Gleichung 2.3., verläuft im Gegensatz zur Bildung des Methyl-diazenido-Komplexes III praktisch vollständig, da eine N_2 -Abspaltung und damit die Reaktion zu dem Dicarbonyl-phenyl-Komplex $[\text{CpMn}(\text{CO})_2\text{Ph}]\text{Li}$ VI, entsprechend der Reaktionsgleichung 2.2., erst oberhalb von -10°C beginnt und damit 15°C oberhalb der Umlagerungstemperatur von IV zu V. $[\text{CpMn}(\text{CO})_2\text{Ph}]\text{Li}$ VI weist die in früheren Untersuchungen bei der Aufnahme von Raumtemperatur-IR-spektren festgestellten ν_{CO} -Absorptionen bei $1875, 1755\text{ cm}^{-1}$ auf.

Auch bei der Umsetzung von $\text{CpMn}(\text{CO})_2\text{N}_2$ mit PhLi lassen sich - abhängig vom Lösungsmittel*, der Reaktionstemperatur und der Reaktionszeit - bei verschiedenen Versuchen weitere Spezies anhand ihrer IR-Banden beobachten, z.B. IR-Absorptionen bei 2120 und 1990 cm^{-1} , die ebenfalls bei den MeLi -Umsetzungen vereinzelt auftreten und entsprechend interpretiert werden können (vergl. Seite 15).

Außer den - analog zu den Gleichungen 2.1. - 2.3. - verlaufenden Reaktionen sind also auch im Falle der PhLi -Umsetzungen mit $\text{CpMn}(\text{CO})_2\text{N}_2$ weitere Reaktionswege möglich, die gebildeten Spezies aufgrund ihrer Labilität jedoch bisher nicht zu isolieren.

* Die PhLi -Addukte sind im Gegensatz zu den MeLi -Addukten in Diethylether gut löslich.

Der Übersicht halber seien die in 2.1.1. bzw. 2.1.2. geschilderten Reaktionsabläufe in den folgenden Abbildungen 4 bzw. 5 noch einmal zusammenfassend dargestellt.

Abbildung 4: Reaktionsschema für die Umsetzung von $\text{CpMn(CO)}_2\text{N}_2$ mit MeLi

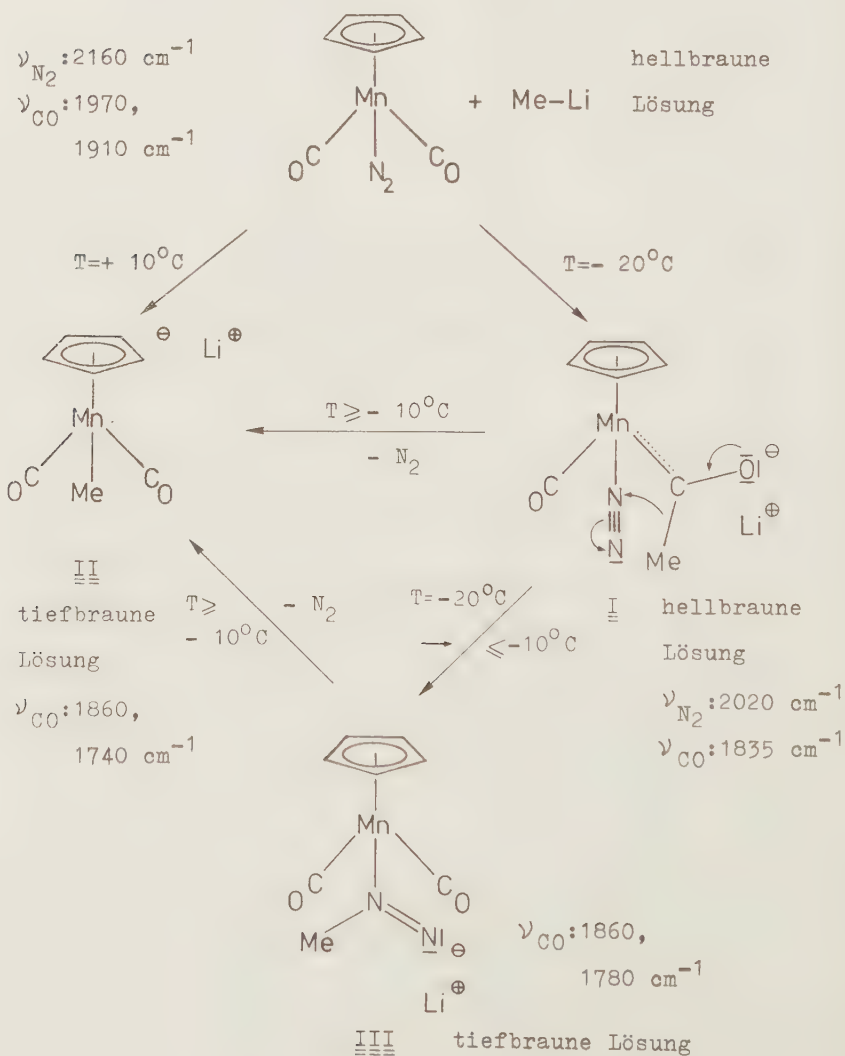
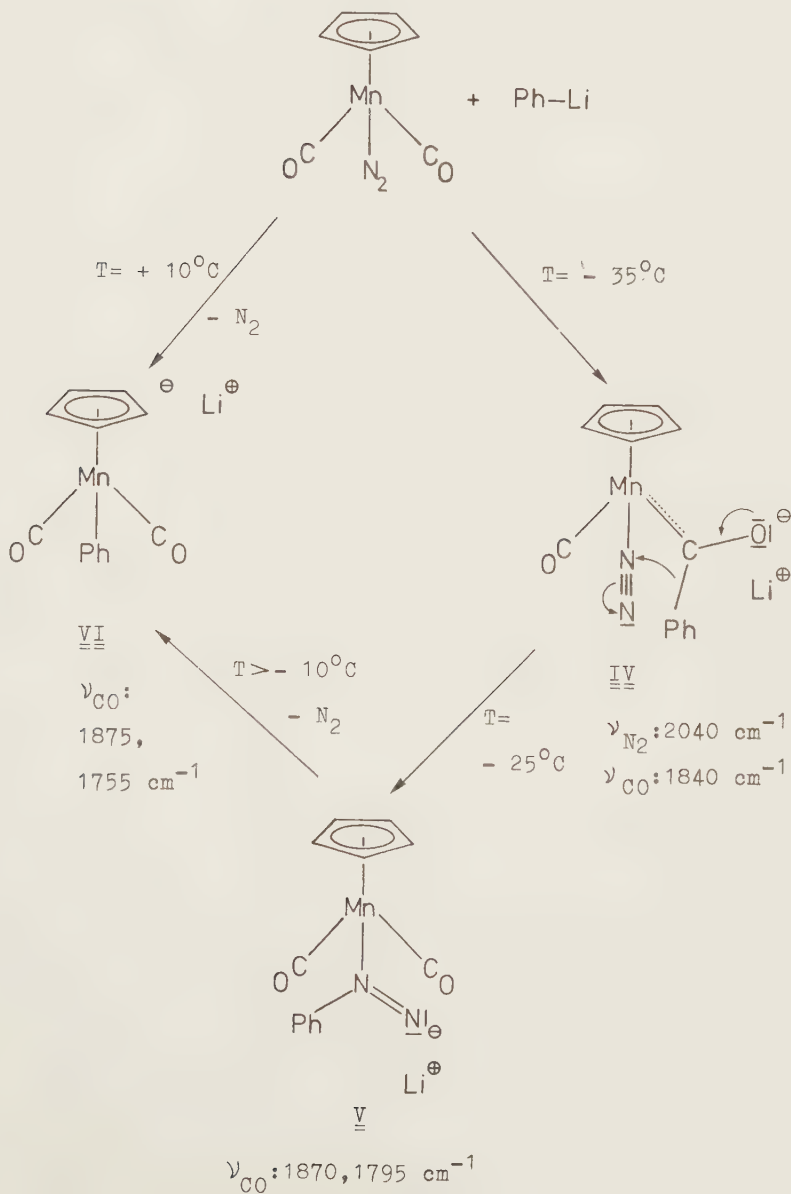


Abbildung 5: Reaktionsschema für die Umsetzung
von $\text{CpMn(CO)}_2\text{N}_2$ mit PhLi

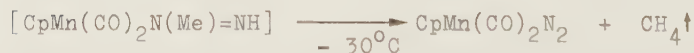


2.2. Untersuchung des elektrophilen Angriffs von H_2SO_4 bzw. von Alkylierungsagenzien auf die gebildeten RLi-Addukte

Beim Angriff eines Elektrophils E^+ auf die in 2.1. beschriebenen RLi-Addukte ist die Bildung von neutralen Komplexen gemäß den folgenden Reaktionsgleichungen zu erwarten :



Schon bei früheren Untersuchungen konnte festgestellt werden, daß die Bildung des Methyl diazen-Komplexes durch Protonierung eines aus $\text{CpMn}(\text{CO})_2\text{N}_2$ und MeLi gebildeten Addukts nicht möglich ist, denn selbst bei Temperaturen unterhalb von -30°C erfolgt die Rückbildung des Ausgangs-Distickstoff-Komplexes unter heftiger Gasentwicklung. Dabei wurde folgender Reaktionsverlauf angenommen [7] :

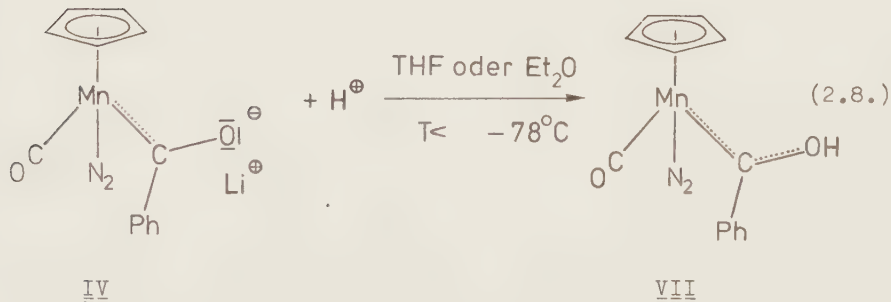


Eine derartige Reaktion konnte bei der Protonierung des analogen PhLi-Addukts unter gleichen Bedingungen nicht festgestellt werden [6]. Aus diesem Grund wurde in der vorliegenden Arbeit nur der elektrophile Angriff von

H_2SO_4 auf die PhLi-Addukte detaillierter untersucht.

2.2.1. Reaktionen mit H_2SO_4

Wenn Lösungen, die vorwiegend den Distickstoff-mono-carbonyl-acylat-Komplex $[\text{CpMn}(\text{CO})(\text{N}_2)\text{C}(\text{Ph})\text{O}]\text{Li}$ IV enthalten, mit Et_2O - oder THF-Lösungen von H_2SO_4 im äquimolaren Verhältnis versetzt werden, so ist bei einer Reaktionstemperatur unter -78°C die Bildung eines Distickstoff-monocarbonyl-hydroxycarben-Komplexes VII mit IR-Absorptionen bei 2100 cm^{-1} (ν_{N_2}) und 1905 cm^{-1} (ν_{CO}) festzustellen (Gleichung 2.8. und Abbildung 6).

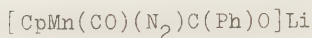


ν_{N_2} : 2040 cm^{-1}
 ν_{CO} : 1840 cm^{-1}

ν_{N_2} : 2100 cm^{-1}
 ν_{CO} : 1905 cm^{-1}

Abbildung 6 :

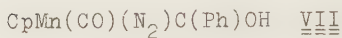
Tieftemperatur-IR-Spektren
der Umsetzung von



IV (—), IR-Absorptionen

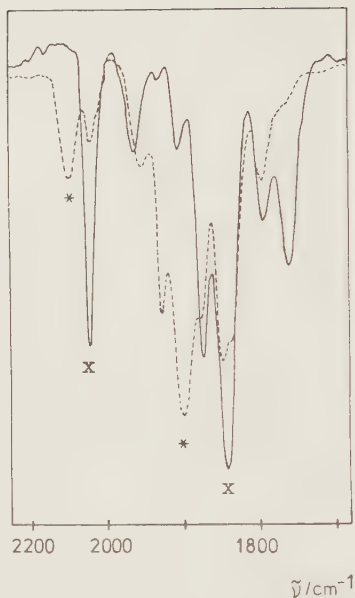
mit x gekennzeichnet,

mit H_2SO_4 zu

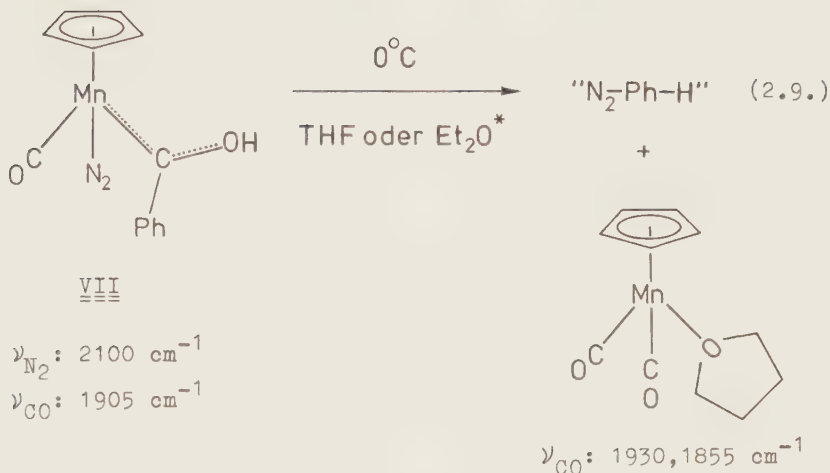


(- - -), IR-Absorptionen mit

* gekennzeichnet.



In Et_2O -Lösung zeigt $\text{CpMn}(\text{CO})(\text{N}_2)\text{C}(\text{Ph})\text{OH}$ VII schon bei -65°C eine langsame Rückreaktion zum Acylat-Komplex IV; in THF-Lösung verläuft diese Reaktion deutlich schneller. Wird die Ether-Lösung von VII kurzzeitig bis auf 0°C erwärmt, so findet vollständige Zersetzung des Hydroxycarben-Komplexes unter Bildung von $\text{CpMn}(\text{CO})_2\text{THF}$ (ν_{CO} : $1930, 1855 \text{ cm}^{-1}$) statt. Bei dieser Reaktion entweicht aus der Lösung weder Distickstoff noch ein anderes Gas, woraus gefolgert werden muß, daß der N_2 -Ligand in eine etherlösliche Stickstoffverbindung überführt worden ist (Gleichung 2.9.).



Wenn Lösungen, die vorwiegend den Dicarboxyl-diazenido-Komplex $[\text{CpMn(CO)}_2\text{N(Ph)=N}]\text{Li}$ V enthalten, bei -78°C mit etherischer H_2SO_4 -Lösung äquimolar umgesetzt werden, so ist ebenfalls die Bildung von $\text{CpMn(CO)}_2\text{THF}$ zu beobachten. Wiederum findet keine Gasentwicklung statt, d.h. auch bei dieser Reaktion muß eine stickstoffhaltige Verbindung in Lösung gegangen sein. In Betracht gezogen werden muß die Bildung von freiem Phenyldiazon, das in einer Substitutionsreaktion durch ein Solvensmolekül THF ausgetauscht wird (Gleichung 2.10. und Abbildung 7).

* Auch in Et_2O bildet sich $\text{CpMn(CO)}_2\text{THF}$, dies ist dadurch zu erklären, daß vor Zugabe des Et_2O das THF nicht vollständig abkondensiert wurde.

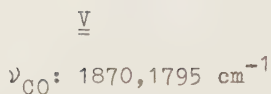


Abbildung 7 :

Tieftemperatur-IR-Spektren

der Umsetzung von

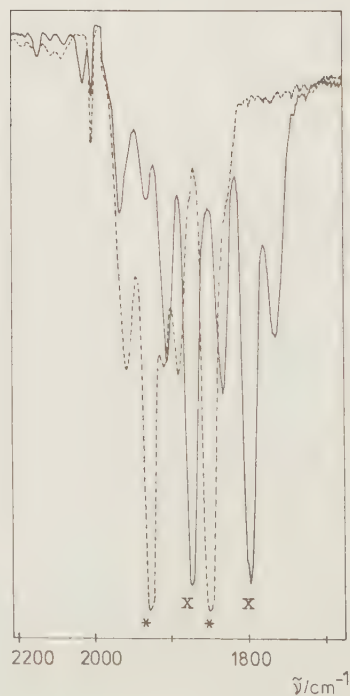
$$[\text{CpMn}(\text{CO})_2\text{N}(\text{Ph})=\text{N}]\text{Li} \quad \underline{\text{V}}$$

(—), Absorptionen mit x

gekennzeichnet, mit H_2SO_4

zu $\text{CpMn}(\text{CO})_2\text{THF}$ (-----),

Absorptionen mit * gekennzeichnet.



Wird die Protonierung des Diazenido-Komplexes V mit einer wäßrigen H_2SO_4 -Lösung durchgeführt, so ist kurzzeitig eine Erhöhung der Temperatur auf 0°C erforderlich, um die zunächst erstarrte $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{O}$ -Phase zu schmelzen. Auch bei dieser Reaktion ist keinerlei Gasentwicklung festzustellen, das IR-Spektrum zeigt ebenfalls nur die Bildung von $\text{CpMn}(\text{CO})_2\text{THF}$ an. Von der tiefroten, neutralen $\text{Et}_2\text{O}/\text{THF}$ -Lösung verbleibt nach dem Abkondensieren der Lösungsmittel ein hochviskoser Rückstand gleicher Farbe; er löst sich in Toluol unverändert, wie die IR-spektroskopische Überprüfung zeigt.

Die Chromatographie der konzentrierten Toluol-Lösung über $\text{SiO}_2/\text{Toluol}$ bei -25°C führt schon während der Aufgabe auf die Säulenfüllung zu partieller Zersetzung, die durch eine heftige Gasentwicklung im oberen Teil der Säule angezeigt wird. Nach der Abtrennung der Zersetzungsprodukte $\text{CpMn}(\text{CO})_3$ und $\text{CpMn}(\text{CO})_2\text{C}(\text{Ph})\text{OH}$ als gelbe bzw. tiefbraune Toluol-Eluate führt der Wechsel von reinem Toluol zu $\text{Toluol}/\text{THF} = 1 : 1$ zur Vereinigung einer oberen roten Zone mit einer weit auseinander gezogenen braunen Zone unter starker Farbvertiefung. Das abtropfende Eluat besitzt eine tiefblauviolette Farbe; die IR-spektroskopische Untersuchung bestätigt das - anhand der charakteristischen Farbe vermutete - Vorliegen des zweikernigen Phenyldiazen-Komplexes $[\text{CpMn}(\text{CO})_2]_2\text{N}(\text{Ph})=\text{NH}$ mit ν_{CO} -Absorptionen bei 1940 und 1880 cm^{-1} .

Damit konnten die schon beschriebenen Beobachtungen [6] bestätigt und auch der zweikernige Phenyldiazen-Komplex

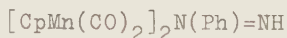
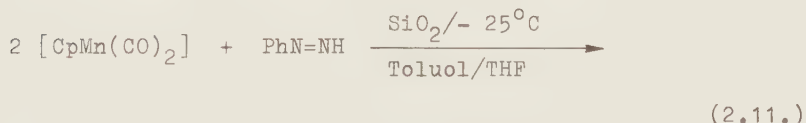
erhalten werden. Allerdings konnte die Bildung des ein-kernigen Phenyl diazen-Komplexes $\text{CpMn(CO)}_2\text{N(Ph)=NH}$ im Laufe der chromatographischen Aufarbeitung bei diesen Versuchen nicht festgestellt werden.

Wie ist die Bildung des zweikernigen Phenyl diazen-Komplexes zu erklären? Dieser Komplex bildet sich nicht, wie bisher angenommen, durch Angriff des Elektrophils H^+ am terminalen, negativ polarisierten N-Atom des Diazenido-Komplexes V gemäß Gleichung 2.5. und Stabilisierung durch ein weiteres CpMn(CO)_2 -Fragment. Die bei der Protonierungsreaktion ausschließlich beobachtete Bildung von $\text{CpMn(CO)}_2\text{THF}$ und nichtkoordiniertem Phenyl diazen - dessen Existenz durch die auf der Chromatographiesäule stattfindende Folgereaktion zum zweikernigen Phenyl diazen-Komplex als gesichert gelten kann - zeigen, daß die Umsetzung des Diazenido-Komplexes V mit H_2SO_4 in THF/ Et_2O wesentlich komplexer abläuft und nicht in einer einfachen N-H -Bindungsbildung bestehen kann. Vielmehr muß angenommen werden, daß bei dieser Reaktion aus dem Übergangszustand heraus eine Abspaltung von Phenyl diazen und Stabilisierung des CpMn(CO)_2 -Fragments durch Koordination von THF erfolgt.

Die Bildung von Diazen-Komplexen durch Reaktion von $\text{CpMn(CO)}_2\text{THF}$ mit organosubstituierten Diazenen in THF-Lösung ist zwar ein geeigneter Syntheseweg, es ist aber eine Reaktionstemperatur von mindestens $+20^\circ\text{C}$ erforderlich. In einigen Fällen findet die Bildung der Diazen-

Komplexe erst beim Abkondensieren des Lösungsmittels THF in hochkonzentrierten Lösung statt, beim Zusatz von THF tritt vollständige Abspaltung des Diazen-Liganden und Rückreaktion zu $\text{CpMn}(\text{CO})_2\text{THF}$ ein [15,16].

Die Bildung des zweikernigen Phenyl diazen-Komplexes $[\text{CpMn}(\text{CO})_2]_2\text{N}(\text{Ph})=\text{NH}$ auf der Chromatographiesäule läßt sich daher nur damit erklären, daß die bei der Eluation mit Toluol durch unterschiedliche Retentionszeiten getrennten Reaktionspartner beim Laufmittelwechsel von reinem Toluol zu Toluol/THF = 1 : 1 in der notwendigen Konzentration wieder vereinigt und - eventuell - durch eine Oberflächenkatalyse des Adsorbens Kieselgel zur Reaktion gebracht werden. Als Reaktanden sind Phenyl diazen und $[\text{CpMn}(\text{CO})_2]$ anzusehen, da bei einer Temperatur von -25°C $\text{CpMn}(\text{CO})_2\text{THF}$ nicht mehr unzersetzt über $\text{SiO}_2/\text{Toluol}$ chromatographiert werden kann (Gleichung 2.11.).



$$\nu_{\text{CO}}: 1940, 1880 \text{ cm}^{-1}$$

Wie wichtig dabei die einzelnen Reaktionsparameter sind, läßt sich daran erkennen, daß nur bei deren genauer Einhaltung überhaupt die Bildung des zweikernigen Phenyl diazen-Komplexes zu erreichen ist. Eine bei -78°C durchgeführte Chromatographie führte nur zur Isolierung von $\text{CpMn}(\text{CO})_2\text{THF}$ in hoher Reinheit.

2.2.2. Reaktionen mit Me_3OBF_4

Trimethyloxoniumtetrafluoroborat, Me_3OBF_4 , ist ein ausgezeichnetes Alkylierungsmittel [17] und wurde auch bei der Synthese von Carben-Komplexen erfolgreich eingesetzt [18].

Die Distickstoff-monocarbonyl-acylat-Komplexe

$[\text{CpMn}(\text{CO})(\text{N}_2)\text{C}(\text{Me})\text{O}]\text{Li}$ I und $[\text{CpMn}(\text{CO})(\text{N}_2)\text{C}(\text{Ph})\text{O}]\text{Li}$ IV reagieren auf unterschiedliche Weise mit Me_3OBF_4 . Während I in THF-Lösung mit der äquivalenten Menge des Oxoniumsalzes bei -35°C in 3-stündiger Reaktion zu einem Distickstoff-monocarbonyl-methylmethoxycarben-Komplex abreagiert, kann bei der Umsetzung von IV die Bildung eines entsprechenden N_2 -Komplexes nicht beobachtet werden (Gleichung 2.12., Abbildung 8).

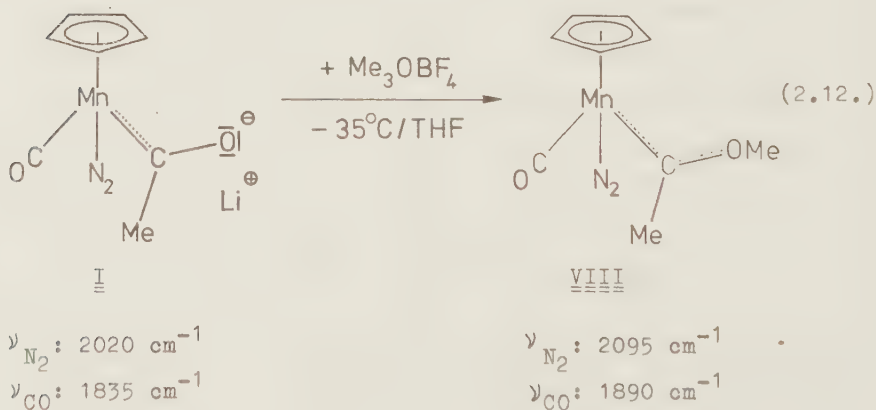
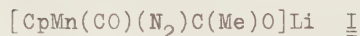


Abbildung 8 :

Tieftemperatur-IR-Spektren

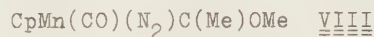
der Reaktion von



(—), Absorptionen mit

x gekennzeichnet, mit

Me_3OBF_4 zu

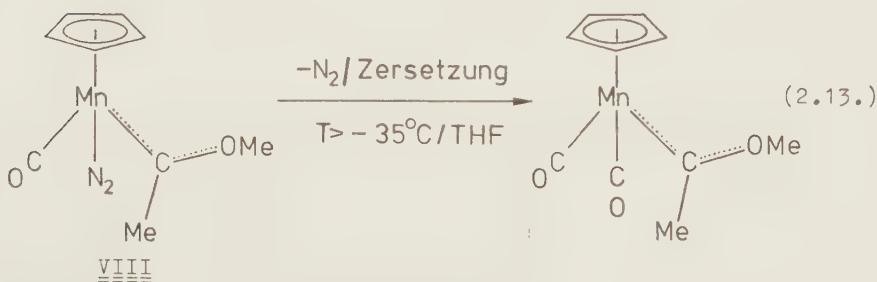


(- - - -), Absorptionen

mit * gekennzeichnet.



Bei Temperaturen oberhalb von -35°C zerfällt der nach Gleichung 2.12. gebildete Komplex VIII unter N_2 -Abspaltung, wobei als Zersetzungsprodukt der entsprechende Dicarbonyl-carben-Komplex gebildet wird (Gleichung 2.13.).

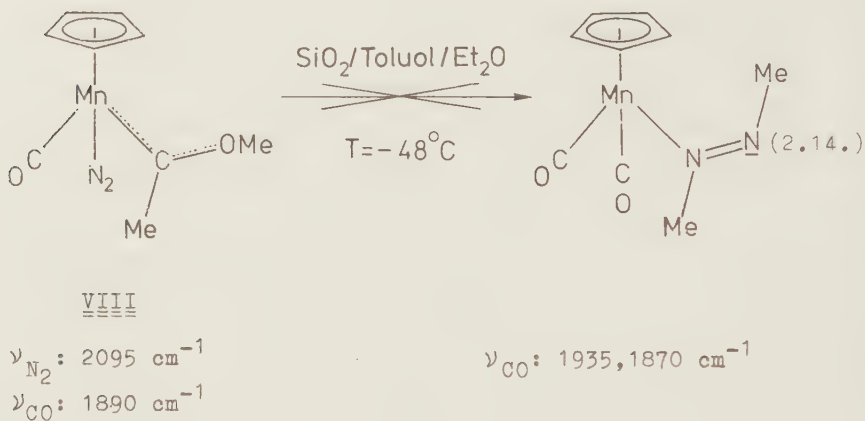


ν_{N_2} : 2095 cm^{-1}

ν_{CO} : 1890 cm^{-1}

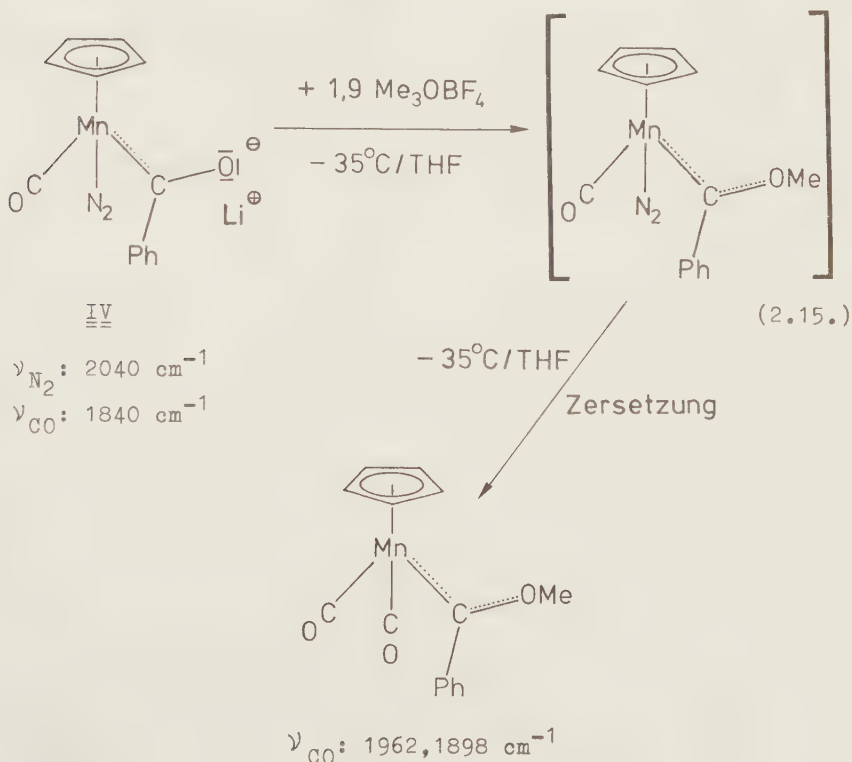
ν_{CO} : $1950, 1880 \text{ cm}^{-1}$

Die Chromatographie des gemäß Gleichung 2.11. erhaltenen Distickstoff-Komplexes VIII über $\text{SiO}_2/\text{Toluol}$ bei -48°C führt nicht zu einer Umlagerung zum Diazen-Komplex $\text{CpMn(CO)}_2\text{N(Me)=NMe}$, die als Methylgruppenwanderung unter Oberflächenkatalyse des Adsorbens Kieselgel gemäß Gleichung 2.14. zu formulieren wäre.



Die Chromatographie ermöglicht auch nicht die Abtrennung des Zersetzungsproduktes $\text{CpMn(CO)}_2\text{C(Me)OMe}$ und Isolierung des reinen Distickstoff-Komplexes VIII; vielmehr läuft bei der Chromatographie die Zersetzung gemäß Gleichung 2.13. weiterhin ab. Diese Zersetzung wird auch durch eine kurzzeitige, heftige Gasentwicklung bei der Aufgabe der zu chromatographierenden Lösung auf die Säulenfüllung angezeigt.

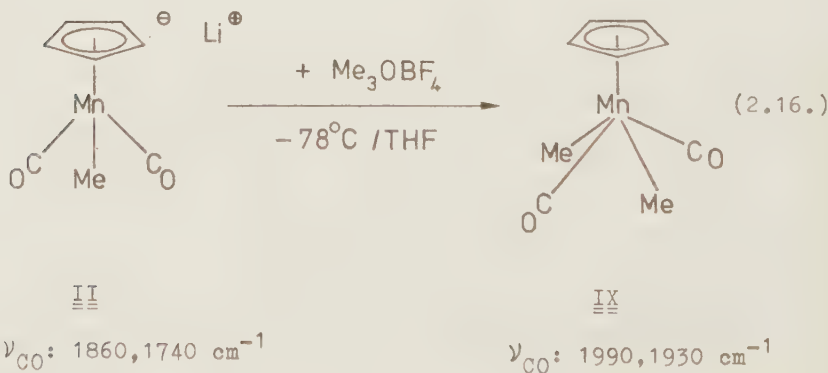
Während $[\text{CpMn}(\text{CO})(\text{N}_2)\text{C}(\text{Me})\text{O}]\text{Li}$ I mit der stöchiometrischen Menge Me_3OBF_4 zu VIII abreagiert, läßt sich bei dem entsprechenden Distickstoff-monocarbonyl-phenylacylat-Komplex IV eine quantitative Reaktion mit Me_3OBF_4 erst bei einem 90 %igen Überschuß des Alkylierungsmittels beobachten. Obwohl keine N_2 -Entwicklung auftritt, kann IR-spektroskopisch jedoch nur die Bildung des Dicarbonyl-phenylmethoxycarben-Komplexes festgestellt werden, die Zwischenstufe eines Distickstoff-carben-Komplexes läßt sich dagegen nicht beobachten (Gleichung 2.15.).



Es läßt sich bislang weder klären, warum erst bei Zusatz eines 90 %igen Überschusses von Me_3OBF_4 die Reaktionslösung einen pH-Wert 7 erreicht, noch welche stickstoffhaltige Verbindung in der Lösung vorliegt, die sich aufgrund der fehlenden N_2 -Entwicklung gebildet haben muß.

Die Umsetzung des Dicarboxyl-methyl-Komplexes

$[\text{CpMn}(\text{CO})_2\text{Me}]\text{Li}$ II mit Me_3OBF_4 bei -78°C führt zur Bildung eines Dicarboxyl-dimethyl-Komplexes $\text{CpMn}(\text{CO})_2\text{Me}_2$ IX mit ν_{CO} -Absorptionen bei 1990 und 1930 cm^{-1} . Durch Säulenchromatographie über $\text{SiO}_2/\text{Toluol}$ bei -78°C ist IX in Form tiefroter Kristalle zu isolieren (Gleichung 2.16.).



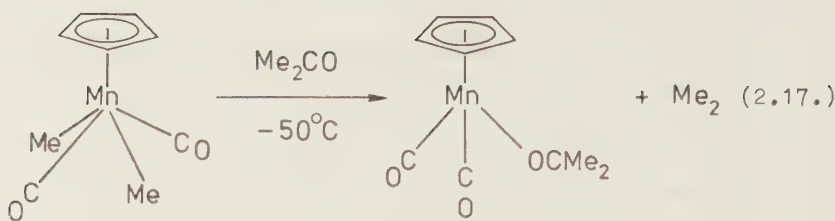
Für die in Gleichung 2.16. vorgeschlagene Struktur des Dicarboxyl-dimethyl-Komplexes IX, in der das Mangan-

Zentralatom eine Koordinationszahl von 7 aufweist und die Methylgruppen als Ein-Elektronen-Donatoren fungieren, sprechen die IR- und ^1H -NMR-spektroskopischen Daten sowie das Zersetzungsverhalten der Verbindung.

Die Bandenlage der ν_{CO} -Absorptionen bei 1990 und 1930 cm^{-1} , zeigt die Bildung eines Neutralkomplexes an; aus dem Intensitätsverhältnis der ν_{CO} -Absorptionen $I_{\text{sym.}}$ zu $I_{\text{asym.}}$ von 0,4 läßt sich ein $(\text{CO})\text{Mn}(\text{CO})$ -Winkel von ca. 115° berechnen [19] und damit eine trans-Stellung der CO-Liganden folgern.

Das ^1H -NMR-Spektrum in Aceton- d_6 -Lösung bei -60°C weist ein Cyclopentadienyl-Signal mit der relativen Intensität 5 bei $\delta = +3,6$ ppm und ein Methyl-Signal mit der relativen Intensität 6 bei $\delta = -0,5$ ppm auf. Die chemische Verschiebung der Methyl-Protonen deutet auf metallgebundene Methylgruppen hin [12].

Die Zersetzung des Komplexes IX in Aceton- d_6 -Lösung läßt sich ebenfalls ^1H -NMR-spektrometrisch verfolgen. Das Spektrum weist bei einer Temperatur von -50°C nicht mehr die Protonen-Signale von IX auf, sondern ein Methyl-Signal bei $\delta = +0,9$ ppm und ein Cyclopentadienyl-Signal bei $\delta = +5,4$ ppm. Gleichzeitig ändert sich die Farbe der Lösung von tiefrot nach hellrot, und es entwickelt sich ein Gas, welches das ^1H -NMR-Röhrchen nach wenigen Minuten bei -50°C zerspringen läßt. Diese Beobachtungen lassen sich mit der Zersetzung des Dicarbonyl-dimethyl-Komplexes IX unter Ethan-Abspaltung und Bildung eines Aceton-Komplexes nach Gleichung 2.17. vereinbaren.



IX

$\delta(\text{Cp}): + 3,6 \text{ ppm}$

$\delta(\text{Me}): - 0,5 \text{ ppm}$

$\delta(\text{Cp}):$

$+ 5,4 \text{ ppm}$

$\delta(\text{Me}):$

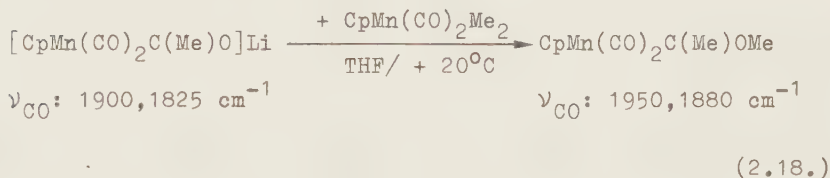
$+ 0,9 \text{ ppm}$

Die Zersetzung des Dimethyl-Komplexes IX in Aceton- und Tetrahydrofuran-Lösung zu den entsprechenden Me_2CO - und THF-Dicarbonyl-Komplexen ist auch IR-spektroskopisch anhand der ν_{CO} -Absorptionen bei 1930 und 1845 cm^{-1} bzw. 1930 und 1855 cm^{-1} zu beobachten.

Das Massenspektrum der tiefroten Kristalle von IX zeigt nicht den erwarteten Molpeak bei $m/e = 206$ sondern nur durch Ionen-Molekül-Reaktionen entstandene Sekundärionen wie sie bei $\text{CpMn(CO)}_2\text{L}$ -Systemen häufig beobachtet werden.

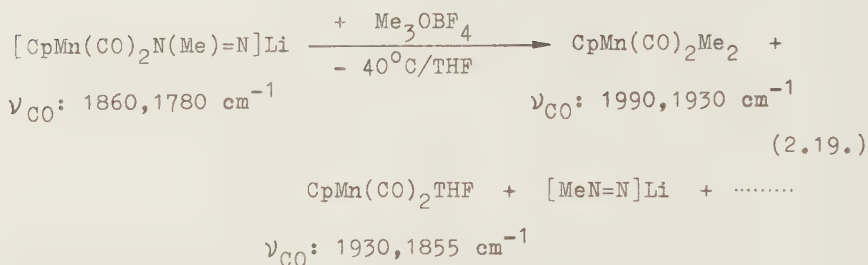
Bei der Darstellung des Dicarbonyl-dimethyl-Komplexes IX nach Gleichung 2.16. erfolgt ausschließliche Methylierung des anionischen Dicarbonyl-methyl-Komplexes II : in der Reaktionslösung ist nach vollständiger Umsetzung von II zu IX noch das aus CpMn(CO)_3 gebildete Acylat $[\text{CpMn(CO)}_2\text{C(Me)O}]\text{Li}$ ($\nu_{\text{CO}}: 1900, 1825 \text{ cm}^{-1}$) als Verunreinigung enthalten. Bei Erwärmung der THF-Lösung bis auf

Raumtemperatur ist IR-spektroskopisch eine Methylierung des Acylats zum Carben-Komplex zu beobachten, wobei gleichzeitig der Dimethyl-Komplex IX zu $\text{CpMn(CO)}_2\text{THF}$ abreagiert. Eine nennenswerte Gasentwicklung läßt sich nicht beobachten, so daß zu folgern ist, daß der Dimethyl-Komplex IX als Alkylierungsmittel gegenüber dem Acylat-Komplex fungiert (Gleichung 2.18.).



Wird der Dicarboxyl-methyldiazenido-Komplex $[\text{CpMn(CO)}_2\text{N(Me)=N}]\text{Li}$ III, der sich nur bei sehr vorsichtiger Temperaturerhöhung von -20°C auf maximal -10°C durch Umlagerung von $[\text{CpMn(CO)}(\text{N}_2)\text{C(Me)O}]\text{Li}$ I nach Gleichung 2.3. in höheren Anteilen bildet, mit Me_3OBF_4 im äquimolaren Verhältnis bei -40°C umgesetzt, so ist nach 1 h IR-spektroskopisch die Bildung von $\text{CpMn(CO)}_2\text{Me}_2$ IX und $\text{CpMn(CO)}_2\text{THF}$ nach Gleichung 2.19. zu beobachten. Da keine N_2 -Entwicklung festzustellen ist, muß sich zusätzlich - wie z.B. nach Gleichung 2.10. - wieder eine lösliche stickstoffhaltige Verbindung gebildet haben. In Betracht kommt dafür Lithium-methyldiazenid, nicht aber Dimethyldiazen, da dieses beim anschließenden Abkondensieren des Lösungsmittels wegen

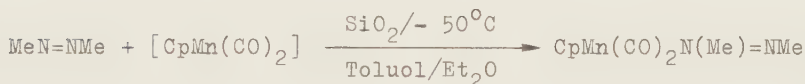
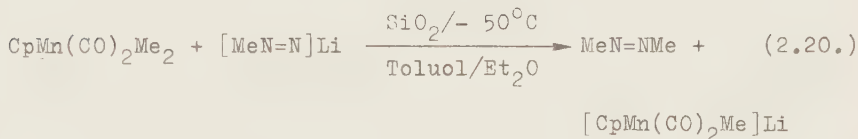
seiner Flüchtigkeit (Kp.: + 1,5°C) aus dem Reaktionsgemisch entfernt worden wäre.



Die Chromatographie (SiO₂/Toluol/- 50°C) des nach Gleichung 2.19. erhaltenen Substanzgemisches - bei der Aufgabe der konzentrierten Toluol-Lösung auf die Säulenfüllung ist ein leichtes Gasen zu beobachten - führt nach der Abtrennung von CpMn(CO)₃ und CpMn(CO)₂N₂ als Toluol-Eluat, beim Laufmittelwechsel zu Et₂O, zur Elution einer braunroten Zone. Nach dem Abkondensieren des Lösungsmittels kann ein gleichfarbiger Rückstand erhalten werden, dessen IR-Spektrum ν_{CO} -Absorptionen bei 1935 und 1870 cm⁻¹ (in Toluol-Lösung) zeigt. Diese Werte der ν_{CO} -Absorptionen sowie die massenspektrometrisch ermittelte Molmasse von 234 zeigen die Bildung des Dicarbonyl-dimethyldiazen-Komplexes CpMn(CO)₂N(Me)-NMe an.

Die Bildung des Diazen-Komplexes CpMn(CO)₂N(Me)=NMe kann nur in einer mindestens zwei Stufen umfassenden Reaktion erfolgt sein. Im ersten Schritt findet durch CpMn(CO)₂Me₂ die Methylierung von [MeN=N]Li zu MeN=NMe statt, im

zweiten Schritt erfolgt die Bildung des Diazen-Komplexes durch Anlagerung des MeN=NMe an ein CpMn(CO)_2 -Fragment. Diese während der Chromatographie ablaufenden Reaktionen werden durch das Adsorbens Kieselgel katalysiert (Gleichung 2.20.).



Der Phenyl diazenido-Komplex $[\text{CpMn(CO)}_2\text{N(Ph)=N}] \text{Li}$ V, der analog Gleichung 2.3. gebildet wird, reagiert erst mit 1,9 Äquivalenten Me_3OBF_4 quantitativ ab. Als alleiniges Reaktionsprodukt ist bei der in THF-Lösung bei -40°C durchgeführten Umsetzung IR-spektroskopisch $\text{CpMn(CO)}_2\text{THF}$ festzustellen. Dabei ist es ohne Einfluß, ob Me_3OBF_4 zur Diazenido-Komplex-Lösung oder diese langsam zu einer Dispersion des Oxoniumsalzes in THF zugetropft wird. Beide Reaktionswege führen zur Bildung von $\text{CpMn(CO)}_2\text{THF}$ ohne daß eine N_2 -Entwicklung zu beobachten ist.

Die Chromatographie ($\text{SiO}_2/\text{Toluol}$) der aufkonzentrierten Reaktionsmischung führt nicht zur Bildung des Phenylmethyldiazen-Komplexes, obwohl die Säulentemperatur bei

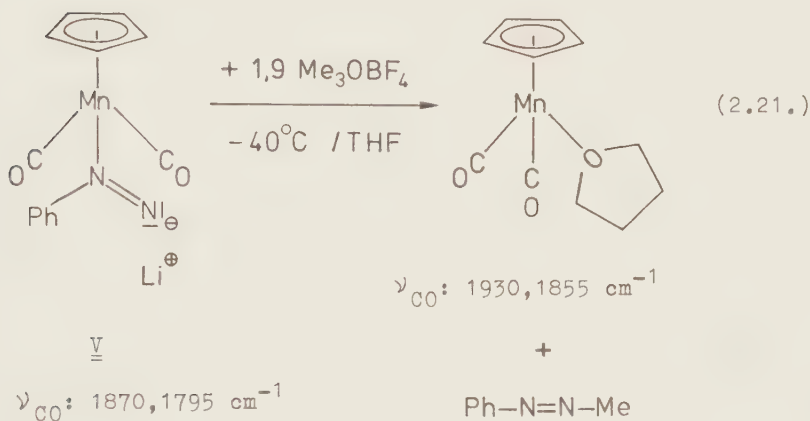
verschiedenen Versuchen zwischen -80°C und -25°C variiert wurde. Die bei allen Versuchen erhaltene rotbraune Hauptfraktion enthält neben $\text{CpMn}(\text{CO})_2\text{THF}$ wechselnde Anteile an $\text{CpMn}(\text{CO})_2\text{C}(\text{Ph})\text{OH}$ (ν_{CO} : $1955, 1895\text{ cm}^{-1}$), eine auch bei der Umsetzung des Diazenido-Komplexes V mit H_2SO_4 als Verunreinigung erhaltene Verbindung. In diesem Fall muß die Protonierung des Acylats $[\text{CpMn}(\text{CO})_2\text{C}(\text{Ph})\text{O}]\text{Li}$ durch das noch Si-O-H -Funktionen enthaltende Adsorbens Kieselgel erfolgt sein.

Es müssen verschiedene Möglichkeiten diskutiert werden, warum der Phenylmethyldiazen-Komplex bei der Umsetzung von $[\text{CpMn}(\text{CO})_2\text{N}(\text{Ph})=\text{N}]\text{Li}$ V mit Me_3OBF_4 nicht gebildet wird.

Sterische Gründe können dafür nicht verantwortlich sein, da mehrere Übergangsmetall-Diazen-Komplexe bekannt sind, in denen an die Diazen-Stickstoffatome raumerfüllende Gruppen gebunden sind [15]. Auch die Konfiguration des Phenylmethyldiazen-Liganden dürfte keinen entscheidenden Einfluß besitzen, da Übergangsmetall-Komplexe mit trans- und auch mit cis-konfiguriertem Diazen-Liganden bekannt sind [15, 16, 20, 21]. Auch haben eigene Untersuchungen gezeigt, daß durch die Oxidation von $\text{CpMn}(\text{CO})_2\cdot(\text{Ph})\text{HN}-\text{NH}(\text{Me})$ XIII mit H_2O_2 und ebenfalls durch Umsetzung von $\text{CpMn}(\text{CO})_2\text{THF}$ mit trans- $\text{PhN}=\text{NMe}$ [22, 23] die relativ beständigen Komplexe $\text{CpMn}(\text{CO})_2\text{N}(\text{Ph})=\text{NMe}$ XI und $[\text{CpMn}(\text{CO})_2]_2\text{N}(\text{Ph})=\text{NMe}$ XII zu synthetisieren sind.

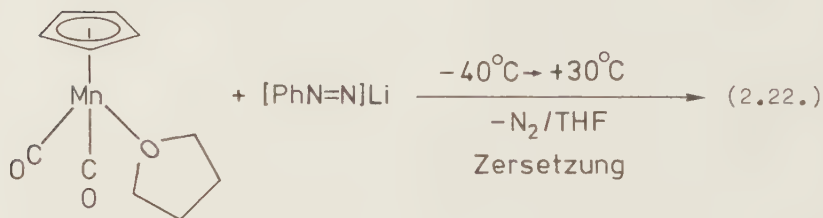
In Analogie zur Reaktion des Diazenido-Komplexes V mit H_2CO_4 könnte bei der Umsetzung mit Me_3OBF_4 die Abspaltung

vom Phenylmethyldiazen - möglicherweise aus dem Übergangszustand heraus - und die Stabilisierung des CpMn(CO)_2 -Fragments durch Koordination von THF erwogen werden (Gleichung 2.21.).

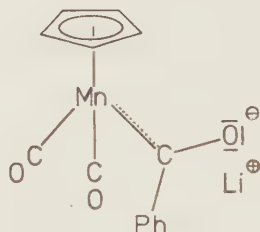


Wird die in Gleichung 2.20. formulierte Reaktion in Betracht gezogen, während der Chromatographie selbst bei -25°C aber keine Reaktion zwischen PhN=NMe und $[\text{CpMn(CO)}_2]$ entsprechend der Bildungsweise von $[\text{CpMn(CO)}_2]_2\text{N(Ph)=NH}$ festgestellt, so sollte durch Erhöhung der Temperatur bis auf $+30^\circ\text{C}$ eine Reaktion zwischen $\text{CpMn(CO)}_2\text{THF}$ und PhN=NMe auszulösen sein, da auf diese Weise die ein- und zweikernigen Phenylmethyldiazen-Komplexe gebildet werden. Wird daher die Reaktionslösung von -40°C auf $+30^\circ\text{C}$ erwärmt, so ist jedoch eine Gasentwicklung zu beobachten und IR-spektroskopisch die Bildung von $[\text{CpMn(CO)}_2\text{C(Ph)O}]\text{Li}$ festzustellen. Diese Reaktion läßt sich jedoch nicht mit dem Vorliegen von

PhN=NMe vereinbaren, als Reaktionspartner kommt vielmehr das Diazenid $[\text{PhN}=\text{N}]\text{Li}$ in Betracht (Gleichung 2.22.).



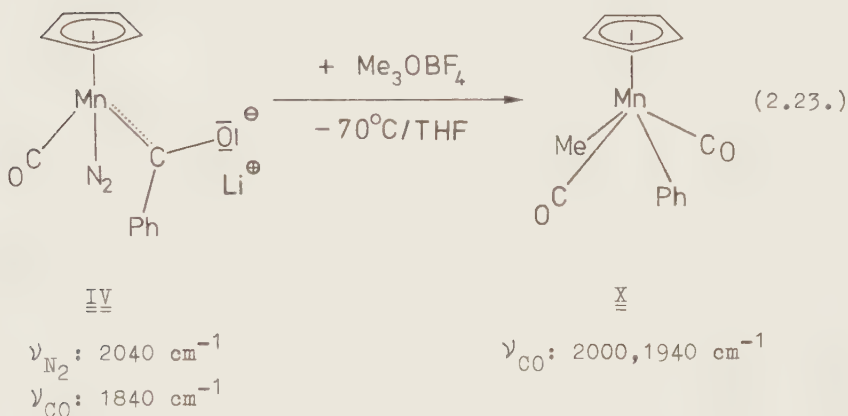
$\nu_{\text{CO}}: 1930, 1855 \text{ cm}^{-1}$



$\nu_{\text{CO}}: 1910, 1830 \text{ cm}^{-1}$

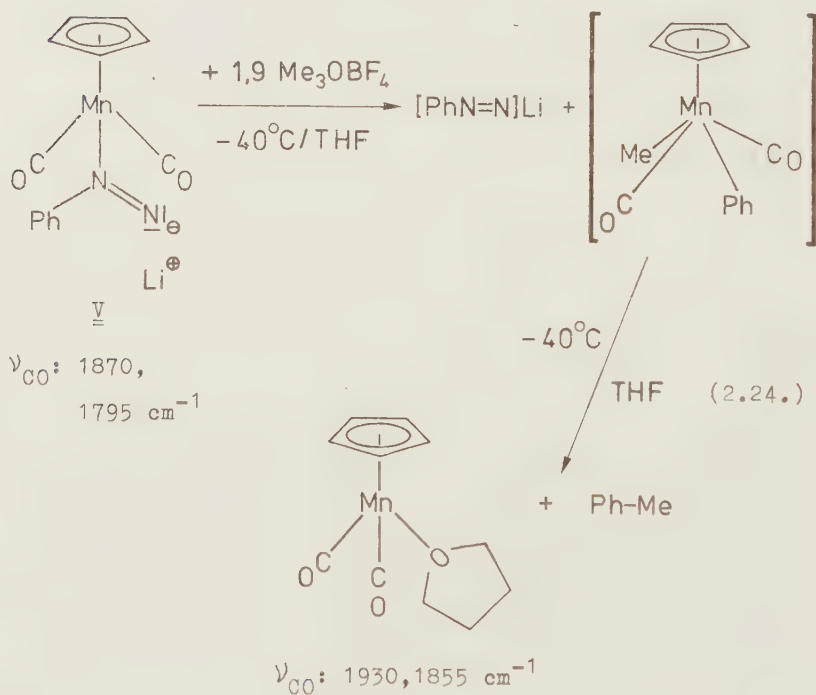
Das Diazenid $[\text{PhN}=\text{N}]\text{Li}$ muß in einer der Gleichung 2.19. entsprechenden Reaktion gebildet werden. Jedoch kann bei der Umsetzung von $[\text{CpMn}(\text{CO})_2\text{N}(\text{Ph})=\text{N}]\text{Li}$ V mit Me_3OBF_4 die Bildung einer dem Dicarboxyl-dimethyl-Komplex IX entsprechende Verbindung $\text{CpMn}(\text{CO})_2\text{Ph}(\text{Me})$ nicht beobachtet werden. Wird dagegen $[\text{CpMn}(\text{CO})(\text{N}_2)\text{C}(\text{Ph})\text{O}]\text{Li}$ IV mit der äquimolaren Menge Me_3OBF_4 bei -70°C umgesetzt, so ist IR-spektroskopisch die Bildung eines Dicarboxyl-phenyl-methyl-Komplexes X festzustellen. Die Frequenzen und das Intensitätsverhältnis der ν_{CO} -Absorptionen bei 2000 und 1940 cm^{-1} entsprechen denen

des Dicarboxyl-dimethyl-Komplexes IX. Die Reaktion verläuft nur mit geringem Umsatz, eine N_2 -Entwicklung tritt nicht auf (Gleichung 2.23.).



Bei der Erhöhung der Reaktionstemperatur ist keine weitere Umsetzung zu X zu erreichen. Schon bei -50°C findet die Zersetzung des Dicarboxyl-phenyl-methyl-Komplexes unter Bildung von $\text{CpMn(CO)}_2\text{THF}$ statt. Der Verbleib des N_2 -Liganden ist bisher ungeklärt, es entweicht kein gasförmiger Distickstoff. Bei Temperaturen unterhalb von -50°C , d.h. Temperaturen bei denen $\text{CpMn(CO)}_2\text{Ph(Me)}$ noch existent ist, findet aber zwischen $[\text{CpMn(CO)}_2\text{N(Ph)=N}]\text{Li}$ und Me_3OBF_4 keine Reaktion statt. Es fehlt daher das notwendige Alkylierungsmittel, um eine Reaktion gemäß Gleichung 2.20., Alkylierung des Diazenids und Anlagerung des gebildeten Diazens an $[\text{CpMn(CO)}_2]$ zu einem Diazen-Komplex, zu ermöglichen.

Dieser Sachverhalt kann als Ursache dafür angesehen werden, daß bei der Reaktion von $[\text{CpMn}(\text{CO})_2\text{N}(\text{Ph})=\text{N}]\text{Li}$ V mit Me_3OBF_4 die Bildung von $\text{CpMn}(\text{CO})_2\text{N}(\text{Ph})=\text{NMe}$ nicht stattfindet. Es muß vielmehr folgender Reaktionsverlauf angenommen werden (Gleichung 2.24.).



Bei der anschließenden chromatographischen Aufarbeitung reagieren $\text{CpMn}(\text{CO})_2\text{THF}$ und $[\text{PhN}=\text{N}]\text{Li}$, wie schon in Gleichung 2.22. formuliert, zu $[\text{CpMn}(\text{CO})_2\text{O}(\text{Ph})\text{O}]\text{Li}$ und Zersetzungsprodukten, unter Oberflächenkatalyse des Adsorbens allerdings schon bei Temperaturen unterhalb

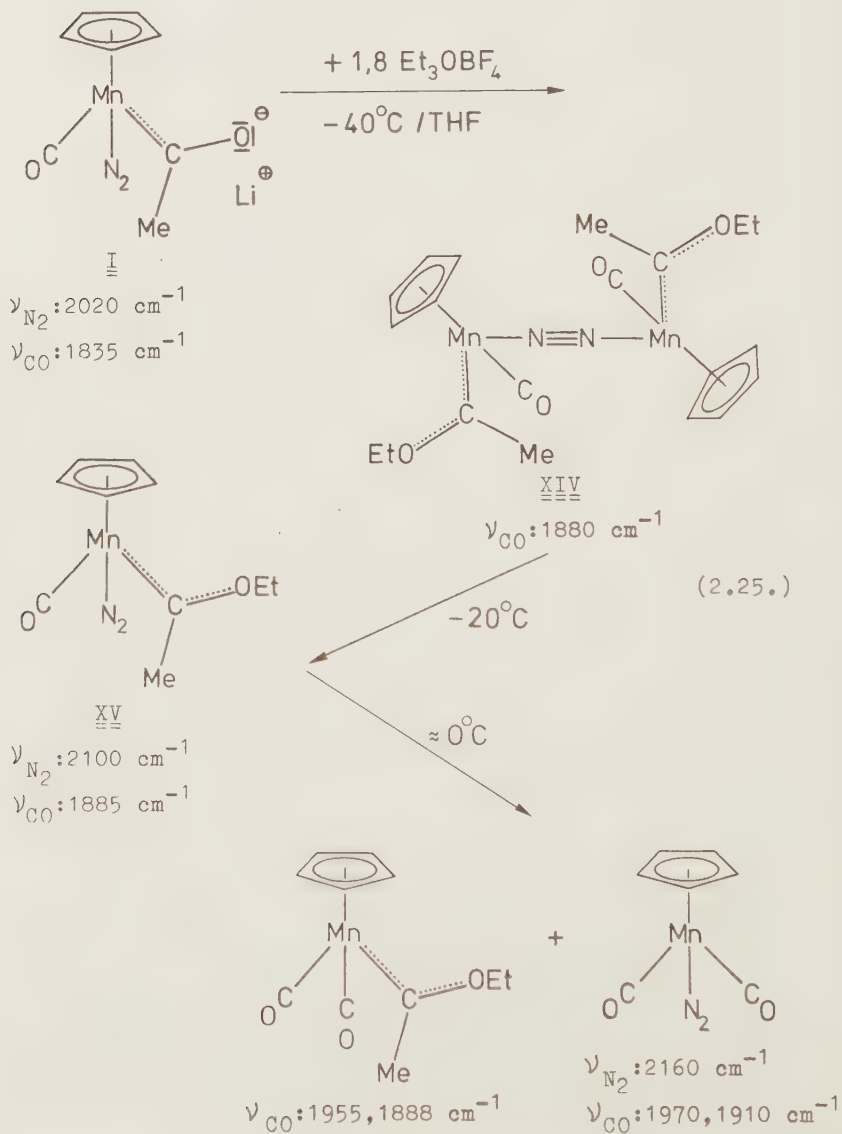
von -25°C . Der Acylat-Komplex wird in einer anschließenden Reaktion durch SiO-H -Funktionen des Adsorbens Kieselgel zu $\text{CpMn(CO)}_2\text{C(Ph)OH}$ protoniert.

Erst mit den in 2.22. und 2.24. angegebenen Reaktionsgleichungen kann Übereinstimmung mit den experimentellen Befunden erreicht werden.

2.2.3. Reaktionen mit Et_3OBF_4

Et_3OBF_4 zeigt bei der Umsetzung mit $[\text{CpMn(CO)(N}_2\text{)C(Me)O}]\text{Li}$ I ein ähnliches Reaktionsverhalten wie Me_3OBF_4 . Es ist jedoch ein 80 %iger Überschuß an Et_3OBF_4 erforderlich um eine vollständige Umsetzung von I zu erreichen. Nach der chromatographischen Aufarbeitung ($\text{SiO}_2/\text{Toluol}/-75^{\circ}\text{C}$) wird eine rote Substanz erhalten, die jedoch nicht den erwarteten einkernigen Distickstoff-carben-Komplex, sondern den zweikernigen N_2 -verbrückten Methylethoxycarben-Komplex $[\text{CpMn(CO)C(Me)OEt}]_2\text{N}_2$ XIV mit einer ν_{CO} -Absorption bei 1880 cm^{-1} darstellt. Dieser zerfällt bei -20°C unter Bildung der einkernigen Verbindung $\text{CpMn(CO)(N}_2\text{)C(Me)OEt}$ XV mit IR-Absorptionen bei 2100 cm^{-1} (ν_{N_2}) und 1885 cm^{-1} (ν_{CO}). Wird die Toluollösung des Komplexes XV auf 0°C erwärmt, so ist ein starkes Gasen zu beobachten. Die IR-spektroskopische Verfolgung dieses Vorganges zeigt, daß der Distickstoff-Komplex XV unter N_2 -Abspaltung zum entsprechenden

Dicarbonyl-carben-Komplex zerfällt. In geringerem Maße kann die Bildung des Ausgangskomplexes $\text{CpMn(CO)}_2\text{N}_2$ beobachtet werden (Gleichung 2.25.).



Bei der massenspektrometrischen Untersuchung des Komplexes $[\text{CpMn}(\text{CO})\text{C}(\text{Me})\text{OEt}]_2\text{N}_2$ XIV kann aufgrund der Thermolabilität dieser Verbindung selbst bei einer Schubstangen-Temperatur von -30°C kein Molekülpeak mit $m/e = 468$ beobachtet werden. Das höchste festzustellende Ion mit $m/e = 248$ entspricht $[\text{CpMn}(\text{CO})(\text{N}_2)\text{C}(\text{Me})\text{OEt}]^{\oplus}$ und damit auch dem Molekülpeak des einkernigen Komplexes XV. Das Massenspektrum zeigt weiterhin die Me-, Et- und CO-Abspaltungen des Ions 248 sowie die für $\text{CpMn}(\text{CO})_x\text{L}$ -Systeme typischen Fragmentionen. Außerdem können bei Hochauflösung zwei Ionen mit $m/e = 248$ beobachtet werden, deren Signale während der Messung einen raschen Intensitätswechsel zeigen. Diese Beobachtung deutet auf die Umlagerung des $[\text{CpMn}(\text{CO})(\text{N}_2)\text{C}(\text{Me})\text{OEt}]^{\oplus}$ -Ions in einer Ionen-Molekül-Reaktion zu dem analogen Dicarbonyl-Ion hin. Die leichte Zersetzlichkeit von XIV wird ebenso offenbar während des Trocknens im Hochvakuum bei -25°C ; nach wenigen Stunden beginnt gelbes $\text{CpMn}(\text{CO})_2\text{C}(\text{Me})\text{OEt}$ zu sublimieren, das durch IR-spektroskopische und massenspektrometrische Untersuchungen (Massenfeinbestimmung) identifiziert wurde.

2.2.4. Reaktionen mit weiteren Elektrophilen

Die bisher im Abschnitt 2.2. beschriebenen Umsetzungen der RLi-Addukte mit H_2SO_4 , Me_3OBF_4 bzw. Et_3OBF_4 zeigen, daß zum Teil recht komplexe Reaktionen ablaufen. Der Reaktionsverlauf weist eine hohe Abhängigkeit von der nucleophil eingeführten Gruppe R, dem Molverhältnis der Reaktionspartner, der Umsetzungstemperatur, den Chromatographiebedingungen und nicht zuletzt vom Elektrophil auf. Es war daher notwendig, auch das Reaktionsverhalten weiterer Elektrophile wie Methyljodid - MeI -, Dimethylsulfat - $(\text{MeO})_2\text{SO}_2$ -, Methylfluorosulfonat - MeOSO_2F -, Benzylbromid - PhCH_2Br - und Trimethylchlor-silan - Me_3SiCl - zu prüfen. Weiterhin war die Untersuchung der konsekutiven Umsetzung von $[\text{CpMn}(\text{CO})_2\text{N}(\text{Ph})=\text{N}]\text{Li}$ V mit H_2SO_4 und CH_2N_2 von Interesse, da auf diesem Weg Acylat-Komplexe zu Methoxycarben-Komplexen reagieren ^[10].

Diese, nachfolgend beschriebenen, Umsetzungen sollten das generelle Reaktionsverhalten der Elektrophile gegenüber den verschiedenen RLi-Addukten aufzeigen, auf eine systematische Variation der Reaktionsparameter wurde verzichtet.

2.2.4.1. Reaktionen mit MeI

Methyljodid zeigt bei der Umsetzung mit $[\text{CpMn}(\text{CO})(\text{N}_2)-\text{C}(\text{Me})\text{O}]\text{Li}$ I ein gegenüber Me_3OBF_4 abweichendes Reaktionsverhalten. Es ist keine Reaktion zum Distickstoff-

carben-Komplex VIII festzustellen, stattdessen die Bildung des Dicarboxyl-methylacrylat-Komplexes $[\text{CpMn}(\text{CO})_2\text{C}(\text{Me})\text{O}]\text{Li}$ mit ν_{CO} -Absorptionen bei 1900 und 1825 cm^{-1} . Während der rasch ablaufenden Reaktion ist eine starke Farbvertiefung der Lösung zu beobachten. Eine N_2 -Entwicklung dagegen tritt nicht auf. Eine pH-Wert-Überprüfung läßt erkennen, daß keine Umsetzung zu einer neutralen Verbindung stattgefunden hat. Selbst bei Zusatz eines 70 %igen Überschusses an MeI beträgt der pH-Wert der Lösung noch 10. Die Chromatographie ($\text{SiO}_2/\text{Tolucl/- } 50^\circ\text{C}$) führt zu einer rotbraunen Hauptfraktion, in der neben $\text{CpMn}(\text{CO})_2\text{THF}$ nur der thermolabile Dicarboxyl-hydroxycarben-Komplex $\text{CpMn}(\text{CO})_2\text{C}(\text{Me})\text{OH}$ mit ν_{CO} -Absorptionen bei 1950 und 1890 cm^{-1} nachzuweisen ist. Eine Methylierung des Dicarboxyl-methylacrylat-Komplexes im Verlaufe der Chromatographie durch Oberflächenkatalyse des Adsorbens Kieselgel konnte nicht stattfinden, da das leicht flüchtige MeI (Kp.: 43°C) vor der Chromatographie mit dem schwerer flüchtigen THF (Kp.: 66°C) abkondensiert wurde. Die Protonierung des Acrylat-Komplexes erfolgt während der Chromatographie durch Reaktion mit SiO-H -Funktionen des Adsorbens Kieselgel. Der Verbleib des Distickstoff-Liganden ist bisher ungeklärt.

Gegenüber dem anionischen Dicarboxyl-methyl-Komplex II zeigt MeI das gleiche Reaktionsverhalten wie Me_3OBF_4 , da ebenfalls die Bildung des Dicarboxyl-dimethyl-Komplexes IX IR-spektroskopisch zu beobachten ist.

2.2.4.2. Reaktion mit $(\text{MeO})_2\text{SO}_2$

Bei der Umsetzung von $(\text{MeO})_2\text{SO}_2$ mit $[\text{CpMn}(\text{CO})_2\text{Me}]\text{Li}$ II im Molverhältnis 1 : 1 ist bei -35°C noch keine Reaktion festzustellen. Die Temperaturerhöhung bis auf $+10^\circ\text{C}$ führt jedoch nur zur Bildung des Dicarboxyl-acylat-Komplexes $[\text{CpMn}(\text{CO})_2\text{C}(\text{Me})\text{O}]\text{Li}$ (ν_{CO} : $1900, 1825\text{ cm}^{-1}$) und, in geringem Anteil, zu $\text{CpMn}(\text{CO})_2\text{THF}$. Die Chromatographie ($\text{SiO}_2/\text{Toluol}/-50^\circ\text{C}$) der aufkonzentrierten, noch unumgesetztes $(\text{MeO})_2\text{SO}_2$ enthaltenden THF-Lösung führt nicht zu Alkylierungsreaktionen auf dem Adsorbens. In der rot-braunen Hauptfraktion kann nur der labile Hydroxycarben-Komplex $\text{CpMn}(\text{CO})_2\text{C}(\text{Me})\text{OH}$ (ν_{CO} : $1950, 1890\text{ cm}^{-1}$) nachgewiesen werden, d.h. die Protonierung des Acylats durch das Adsorbens Kieselgel ist bevorzugt.

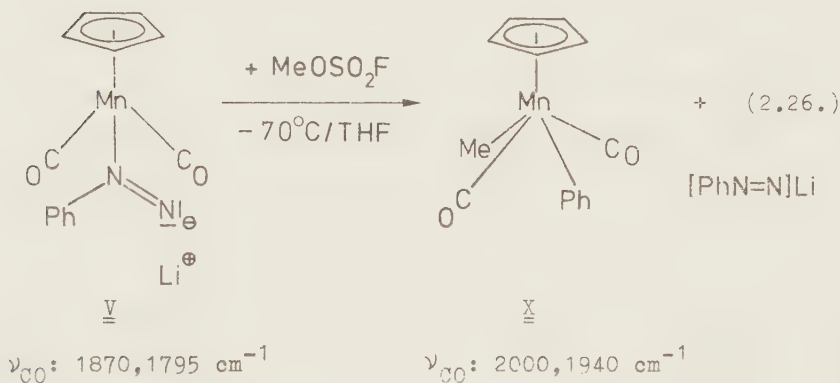
2.2.4.3. Reaktionen mit MeOSO_2F

MeOSO_2F zeigt bei der Reaktion mit $[\text{CpMn}(\text{CO})(\text{N}_2)\text{C}(\text{Me})\text{O}]\text{Li}$ I gleiche Alkylierungseigenschaften wie Me_3OBF_4 und eine der Gleichung 2.12. entsprechende Umsetzung zu $\text{CpMn}(\text{CO})(\text{N}_2)\text{C}(\text{Me})\text{OMe}$ VIII.

Dagegen kann bei der Umsetzung von $[\text{CpMn}(\text{CO})(\text{N}_2)\text{C}(\text{Ph})\text{O}]\text{Li}$ IV mit MeOSO_2F im Molverhältnis 1 : 1,2 in THF-Lösung bei -70°C keine der Umsetzung mit Me_3OBF_4 entsprechende Reaktion zu $\text{CpMn}(\text{CO})_2\text{Ph}(\text{Me})$ X, gemäß Gleichung 2.22., festgestellt werden.

$[\text{CpMn}(\text{CO})_2\text{N}(\text{Ph})=\text{N}]\text{Li}$ V reagiert mit 1,2 Äquivalenten

MeOSO₂F schon bei - 70°C unter Bildung des Dicarbonyl-phenyl-methyl-Komplexes X. Da keine N₂-Entwicklung festzustellen ist, muß eine Reaktion angenommen werden, wie sie in Gleichung 2.19. zwischen [CpMn(CO)₂N(Me)=N]Li III und Me₃OBf₄ formuliert ist (Gleichung 2.26.).



Schon die Erhöhung der Reaktionstemperatur auf - 50°C führt nicht etwa zur Vervollständigung der Umsetzung, sondern zur raschen Zersetzung von CpMn(CO)₂Ph(Me) X zu CpMn(CO)₂THF.

MeOSO₂F besitzt gegenüber Me₃OBf₄ den Vorteil eine flüssige, in Et₂O lösliche Verbindung zu sein; demzufolge wurden weitere Untersuchungen auch in Et₂O-Lösung durchgeführt. [CpMn(CO)(N₂)C(Ph)O]Li IV reagiert in Et₂O-Lösung auch mit 2,5 Äquivalenten MeOSO₂F bei - 65°C nicht. Nach 15-stündiger Reaktionsdauer ist nur die Umsetzung des ebenfalls in der Reaktionslösung enthaltenen

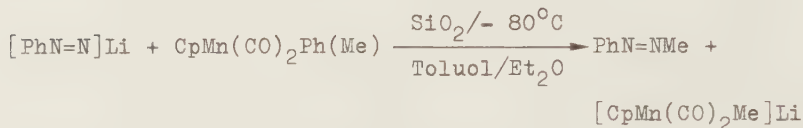
$[\text{CpMn}(\text{CO})_2\text{N}(\text{Ph})=\text{N}]\text{Li}$ V zu $\text{CpMn}(\text{CO})_2\text{Ph}(\text{Me})$ X gemäß Gleichung 2.25. festzustellen. Eine Reaktion von IV kann erst beobachtet werden, wenn die aufkonzentrierte Et_2O -Lösung über eine $\text{SiO}_2/\text{Et}_2\text{O}$ gefüllte Säule von 10 cm Länge bei -80°C chromatographiert wird. Im tiefbraunen Eluat kann IR-spektroskopisch die Bildung eines Distickstoff-monocarbonyl-carben-Komplexes mit Absorptionen bei 2100 cm^{-1} (ν_{N_2}) und 1905 cm^{-1} (ν_{CO}) nachgewiesen werden. Jedoch ist nicht der erwartete Distickstoff-monocarbonyl-phenylmethoxycarben-Komplex durch Reaktion von $[\text{CpMn}(\text{CO})(\text{N}_2)\text{C}(\text{Ph})\text{O}]\text{Li}$ IV mit MeOSO_2F unter Oberflächenkatalyse des Adsorbens entstanden, sondern der analoge Phenylhydroxycarben-Komplex in einer Protonierungsreaktion mit SiO-H -Funktionen des Adsorbens Kieselgel. Der auch bei der Protonierung von IV mit H_2SO_4 nach Gleichung 2.8. erhältliche Hydroxycarben-Komplex $\text{CpMn}(\text{CO})(\text{N}_2)\text{C}(\text{Ph})\text{OH}$ VII kann bei der nachfolgenden Chromatographie ($\text{SiO}_2/\text{Toluol}/-80^\circ\text{C}$) nicht in reiner Form isoliert werden; stattdessen wird eine teilweise Zersetzung zu $\text{CpMn}(\text{CO})_2\text{C}(\text{Ph})\text{OH}$ (ν_{CO} : $1955, 1890\text{ cm}^{-1}$) beobachtet. Diese Zersetzung schreitet bei einer erneuten Chromatographie unter gleichen Bedingungen fort, da nur noch der Dicarbonyl-phenylhydroxycarben-Komplex isoliert werden kann. Dieser labile Komplex konnte EI- und FD-massenspektrometrisch sowie IR-spektroskopisch nachgewiesen werden.

Die erste Chromatographie über $\text{SiO}_2/\text{Toluol}$ führte aber auch zur Abtrennung einer intensiv violetten Zone. Das

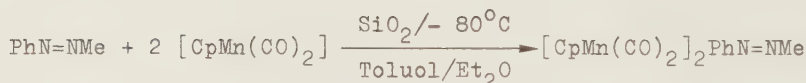
FD-Massenspektrum der aufkonzentrierten Lösung weist ein intensives Ion $m/e = 296$ auf, das dem Molekülion des einkernigen Diazen-Komplexes $\text{CpMn}(\text{CO})_2\text{N}(\text{Ph})=\text{NMe}$ zuzuordnen ist. Das IR-Spektrum zeigt dagegen nur die Absorptionen von $\text{CpMn}(\text{CO})_2\text{N}_2$ und $\text{CpMn}(\text{CO})_3$. Eine erneute Chromatographie ($\text{SiO}_2/\text{Toluol}/-80^\circ\text{C}$) der violetten Substanz führte zu deren vollständiger Zersetzung. Es kann deshalb nur vermutet werden, daß es sich bei der violetten Verbindung um einen zweikernigen Phenylmethyldiazen-Komplex handelte, dafür spricht einmal die charakteristische Farbe, zum anderen das massenspektrometrische Verhalten. Auch der auf unabhängigem Wege durch Reaktion von $\text{CpMn}(\text{CO})_2\text{THF}$ mit trans-PhN=NMe dargestellte Zweikern-Diazen-Komplex $[\text{CpMn}(\text{CO})_2]_2\text{PhN=NMe}$ XIII zeigt im EI-Massenspektrum als höchstes Fragmentation $m/e = 296$, im FD-Massenspektrum ebenfalls ein intensives Fragmentation $m/e = 296$ und nur ein schwaches Molekülion-Signal bei $m/e = 472$.

Die Bildung des zweikernigen Diazen-Komplexes muß entsprechend der Bildungsweise des Dimethyldiazen-Komplexes $\text{CpMn}(\text{CO})_2\text{N}(\text{Me})=\text{NMe}$ formuliert werden. Der Diazenido-Komplex $[\text{CpMn}(\text{CO})_2\text{N}(\text{Ph})=\text{N}]\text{Li}$ V reagiert mit MeOSO_2F , wie in Gleichung 2.25. angegeben, zu $\text{CpMn}(\text{CO})_2\text{Ph}(\text{Me})$ X und Abspaltung von $[\text{PhN=N}]\text{Li}$. Das Phenyldiazenid wird im Verlauf der Chromatographie durch $\text{CpMn}(\text{CO})_2\text{Ph}(\text{Me})$ X phenyliert oder methyliert und das gebildete Diazen reagiert mit $\text{CpMn}(\text{CO})_2$ -Fragmenten zu einem zweikernigen Diazen-Komplex ab. Im vorliegenden Fall muß aufgrund des

massenspektrometrischen Befunds die Methylierung zum Phenylmethyldiazen eingetreten sein (Gleichungen 2.27.).



(2.27.)



2.2.4.4. Reaktion mit PhCH_2Br

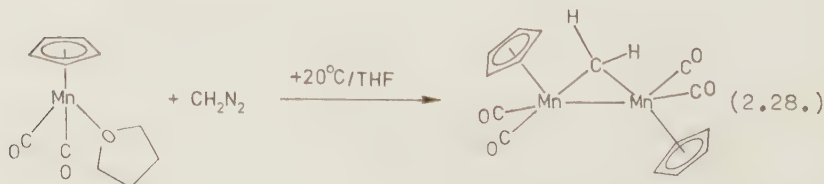
Bei der Zugabe des Alkylierungsmittels PhCH_2Br zur THF-Lösung von $[\text{CpMn}(\text{CO})(\text{N}_2)\text{C}(\text{Me})\text{O}]\text{Li}$ I bei -35°C ist eine spontane Farbvertiefung zu beobachten. IR-spektroskopisch kann dagegen auch nach der Temperaturerhöhung auf -15°C nur die Zersetzung von I zu $[\text{CpMn}(\text{CO})_2\text{C}(\text{Me})\text{O}]\text{Li}$ (ν_{CO} : $1900, 1825 \text{ cm}^{-1}$) festgestellt werden. Demzufolge kann nach der Chromatographie ($\text{SiO}_2/\text{Toluol}/-40^\circ\text{C}$) in der rotbraunen Hauptfraktion nur der thermolabile Hydroxycarben-Komplex $\text{CpMn}(\text{CO})_2\text{C}(\text{Me})\text{OH}$ (ν_{CO} : $1950, 1890 \text{ cm}^{-1}$) nachgewiesen werden. Die gleichen Befunde konnten bei der Umsetzung von I mit MeI erhalten werden.

2.2.4.5. Reaktion mit Me_3SiCl

Auch bei der Zugabe von Me_3SiCl zur THF-Lösung von $[\text{CpMn}(\text{CO})(\text{N}_2)\text{C}(\text{Me})\text{O}]\text{Li}$ I im äquimolaren Verhältnis kann eine sofortige Dunkelfärbung der Lösung beobachtet werden. IR-spektroskopisch ist jedoch bei -35°C nur eine langsame Umsetzung von I festzustellen. Erst bei der sukzessiven Zugabe von weiteren 1,75 Äquivalenten Me_3SiCl und Erhöhung der Reaktionstemperatur bis auf $+15^\circ\text{C}$ kann die vollständige Umsetzung von I erreicht werden. Neben einer partiellen Rückreaktion zu $\text{CpMn}(\text{CO})_2\text{N}_2$ kann die Bildung eines Distickstoff-carben-Komplexes $\text{CpMn}(\text{CO})(\text{N}_2)\text{C}(\text{Me})\text{OSiMe}_3$ mit IR-Absorptionen bei 2100 cm^{-1} (ν_{N_2}) und 1900 cm^{-1} (ν_{CO}) sowie des entsprechenden Di-carbonyl-Komplexes $\text{CpMn}(\text{CO})_2\text{C}(\text{Me})\text{OSiMe}_3$ mit ν_{CO} -Absorptionen bei 1960 und 1895 cm^{-1} festgestellt werden. Die Chromatographie ($\text{SiO}_2/\text{Toluol}/-40^\circ\text{C}$) führt nur zur Isolierung des braunen $\text{CpMn}(\text{CO})_2\text{C}(\text{Me})\text{OSiMe}_3$. Das IR-Spektrum dieser Verbindung weist neben den intensiven ν_{CO} -Absorptionen die für Me_3Si -Gruppierungen typische $\delta_{\text{S-C-H}}$ -Schwingungsbande bei 1245 cm^{-1} auf [24]. Das Massenspektrum zeigt den Molekül-Peak bei $m/e = 292$, die Abspaltung von 2 CO-Liganden, das Fragment $[\text{Me}_3\text{Si}]^+$ mit $m/e = 73$ sowie weitere durch Ionen-Molekül-Reaktionen entstandene Sekundärionen. Die Bildung des Methyltrimethylsiloxycarben-Komplexes $\text{CpMn}(\text{CO})_2\text{C}(\text{Me})\text{OSiMe}_3$ muß analog der Reaktionsgleichung 2.13. durch Zersetzung des Distickstoff-carben-Komplexes $\text{CpMn}(\text{CO})(\text{N}_2)\text{C}(\text{Me})\text{OSiMe}_3$ erfolgt sein.

2.2.4.6. Reaktion mit CH_2N_2

Wird nach Gleichung 2.10. durch Zutropfen einer THF-Lösung von $[\text{CpMn}(\text{CO})_2\text{N}(\text{Ph})=\text{N}]\text{Li}$ v zur äquivalenten Menge H_2SO_4 in THF bei -50°C eine Lösung von $\text{CpMn}(\text{CO})_2$ -THF und $\text{PhN}=\text{NH}$ hergestellt und diese mit CH_2N_2 versetzt, so ist erst bei Erhöhung der Umsetzungstemperatur von -40°C auf $+18^\circ\text{C}$ ein Abreagieren des Diazomethans festzustellen. Die rotbraune Reaktionslösung zeigt nach vollständiger Umsetzung ν_{CO} -Absorptionen bei 1970, 1910 und 1835 cm^{-1} . Chromatographisch ($\text{SiO}_2/\text{Toluol}/-45^\circ\text{C}$) erfolgt die Auftrennung in vier Zonen. Aus der violett-roten, mit Toluol eluierten 1. Zone ist nach wiederholter Chromatographie ($\text{SiO}_2/\text{n-Hexan}/-45^\circ\text{C}$) zur Abtrennung von $\text{CpMn}(\text{CO})_2\text{N}_2$ und $\text{CpMn}(\text{CO})_3$ eine violettebraune, kristalline Substanz zu isolieren, die ν_{CO} -Absorptionen bei 1980(w), 1952(vs), 1922(vs) und 1905 cm^{-1} (vw) sowie ein auffälliges Farbchangieren der n-Hexan-Lösung zwischen braunrot und braungrün zeigt. Diese charakteristischen ν_{CO} -Absorptionen und das "Farbenspiel" der Lösung weisen die Substanz als den methylenverbrückten, zweikernigen Komplex $[\text{CpMn}(\text{CO})_2]_2\text{CH}_2$ aus ^[25] (Gleichung 2.28.).



ν_{CO} : 1980(w), 1952(vs)
1922(vs), 1905 cm^{-1} (vw)

Der Methylen-Komplex muß dabei nicht unbedingt aus dem THF-Komplex, sondern kann auch durch Reaktion einer anderen labilen $\text{CpMn(CO)}_2\text{L}$ -Verbindung mit CH_2N_2 entstanden sein.

Die IR-spektroskopische Untersuchung der braunen, mit Toluol/ Et_2O = 1:1 eluierten 2. Fraktion zeigt, daß die beiden Dicarbonylverbindungen $\text{CpMn(CO)}_2\text{THF}$ (ν_{CO} : 1930, 1855 cm^{-1}) und $\text{CpMn(CO)}_2\text{C(Ph)OH}$ (ν_{CO} : 1955, 1895 cm^{-1}) nebeneinander vorliegen. Eine Fraktion gleicher Zusammensetzung wurde auch bei der Umsetzung von $[\text{CpMn(CO)}_2\text{N(Ph)=N}]\text{Li}$ V mit Me_3OBF_4 nach der chromatographischen Aufarbeitung erhalten (vergl. Abschnitt 2.2.2.).

Die aus der 3. und 4. Fraktion isolierten Carbonylverbindungen konnten bisher nicht charakterisiert werden.

Die im Abschnitt 2.2. beschriebenen Versuche zeigen, daß die Reaktionsweise der RLi -Addukte deutlich vom eingesetzten Elektrophil abhängt.

Überraschend ist die immer wieder beobachtete unterschiedliche Nucleophilie der einzelnen Angriffspunkte dieser Mangan-Komplexe, in denen das O-Atom des Acylat-Liganden, die N-Atome des Diazenido-Liganden sowie das Mn-Zentrum selbst um den elektrophilen Reaktionspartner konkurrieren.

Die Reaktionen der Diazenido-Komplexe $[\text{CpMn}(\text{CO})_2\text{N}(\text{Me})=\text{N}]\text{Li}$ III und $[\text{CpMn}(\text{CO})_2\text{N}(\text{Ph})=\text{N}]\text{Li}$ V mit Me_3OBF_4 bzw. MeOSO_2F gemäß den Gleichungen 2.19. und 2.26. unter Abspaltung von $[\text{MeN}=\text{N}]\text{Li}$ bzw. $[\text{PhN}=\text{N}]\text{Li}$ sowie gleichzeitiger Bildung der Komplexe $\text{CpMn}(\text{CO})_2\text{Me}_2$ IX bzw. $\text{CpMn}(\text{CO})_2\text{Ph}(\text{Me})$ X sind von Zersetzungsreaktionen begleitet. Dies ist an der Intensitätsabnahme der ν_{CO} -Absorptionen deutlich zu erkennen; welche Zersetzungsprodukte gebildet werden ist bislang ungeklärt. Es kann nur vermutet werden, daß die in den Gleichungen 2.19. und 2.26. angegebenen Reaktionsabläufe mehrere Reaktions-schritte beinhalten.

2.2.5. Zusammenfassende Darstellung der Reaktionsabläufe

Die vorstehend diskutierten Reaktionen zwischen den RLi -Addukten und verschiedenen Elektrophilen sind in den nachfolgenden Schemata mit den wichtigsten Reaktionsparametern und spektroskopischen Daten zusammenfassend angegeben. Es sei darauf hingewiesen, daß diese Reaktionen nicht quantitativ ablaufen, sondern von Zersetzungsreaktionen begleitet sind.

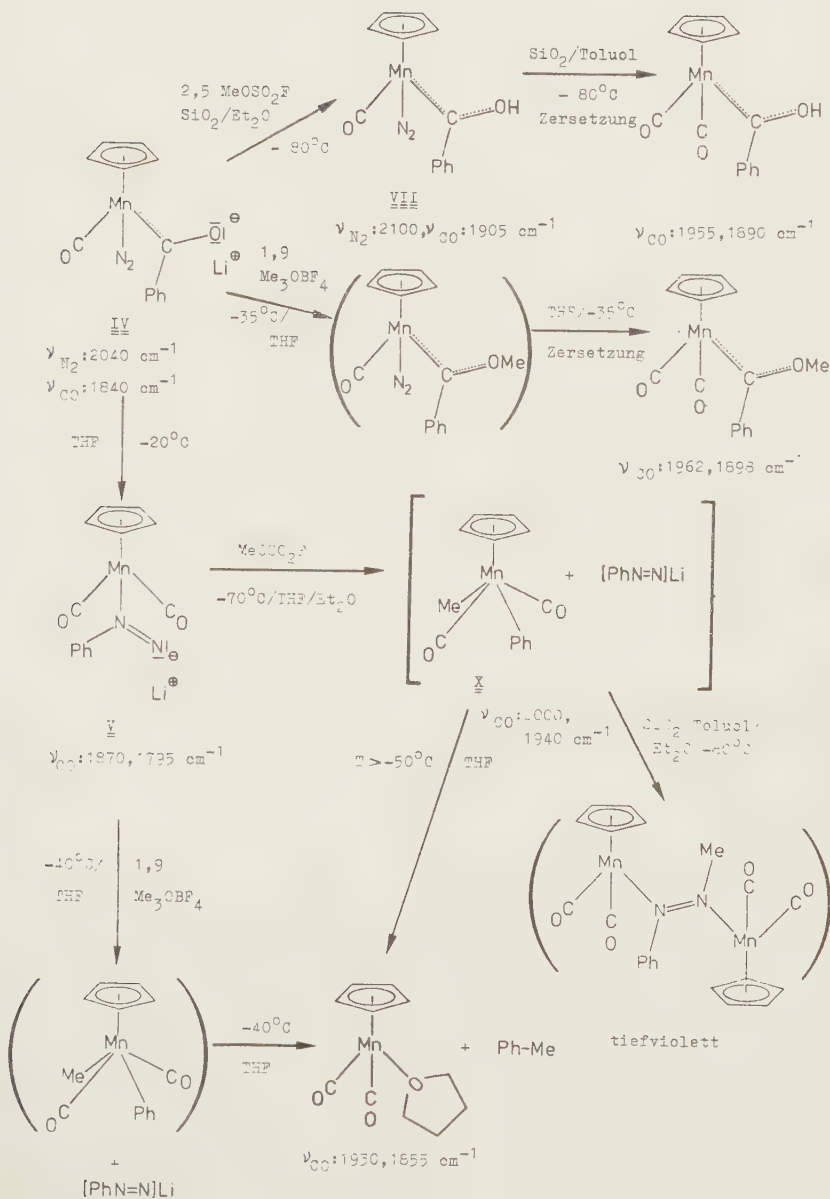
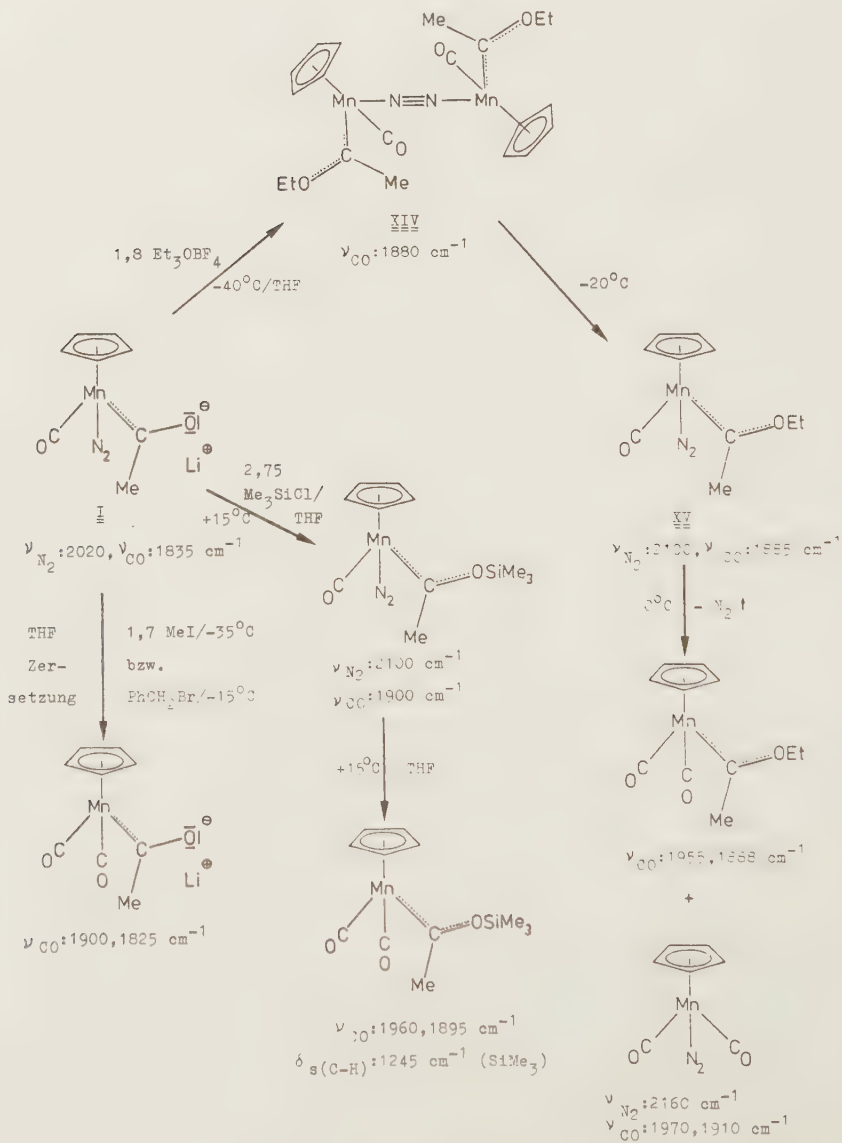


Abbildung 12: Reaktionen von $[\text{CpMn}(\text{CO})(\text{N}_2)\text{C}(\text{Me})\text{O}]\text{Li}$ I
mit Elektrophilen wie Et_3OBF_4 , Me_3SiCl ,
 MeI bzw. PhCH_2Br



2.3. Zusammenfassung der ν_{N_2} - bzw. der ν_{CO} -Schwingungs-
spektroskopischen Daten in THF-Lösung

		ν_{N_2}/cm^{-1}	ν_{CO}/cm^{-1}
I	$[\text{CpMn}(\text{CO})(\text{N}_2)\text{C}(\text{Me})\text{O}]\text{Li}$	2020	1835
II	$[\text{CpMn}(\text{CO})_2\text{Me}]\text{Li}$		1860, 1740
III	$[\text{CpMn}(\text{CO})_2\text{N}(\text{Me})=\text{N}]\text{Li}$		1860, 1780
IV	$[\text{CpMn}(\text{CO})(\text{N}_2)\text{C}(\text{Ph})\text{O}]\text{Li}$	2040	1840
V	$[\text{CpMn}(\text{CO})_2\text{N}(\text{Ph})=\text{N}]\text{Li}$		1870, 1795
VI	$[\text{CpMn}(\text{CO})_2\text{Ph}]\text{Li}$		1875, 1755
VII	$\text{CpMn}(\text{CO})(\text{N}_2)\text{C}(\text{Ph})\text{OH}$	2100	1905
VIII	$\text{CpMn}(\text{CO})(\text{N}_2)\text{C}(\text{Me})\text{OMe}$	2095	1890
IX	$\text{CpMn}(\text{CO})_2\text{Me}_2$		1990, 1930
X	$\text{CpMn}(\text{CO})_2\text{Ph}(\text{Me})$		2000, 1940
XI	$\text{CpMn}(\text{CO})_2\text{N}(\text{Ph})=\text{NMe}$	1480*	1940, 1878
XII	$[\text{CpMn}(\text{CO})_2]_2\text{PhN}=\text{NMe}$		1960, 1938, 1890
XIII	$\text{CpMn}(\text{CO})_2[(\text{Ph})\text{HN}-\text{NH}(\text{Me})]$		1920, 1840
XIV	$[\text{CpMn}(\text{CO})\text{C}(\text{Me})\text{OEt}]_2\text{N}_2$		1880
XV	$\text{CpMn}(\text{CO})(\text{N}_2)\text{C}(\text{Me})\text{OEt}$	2100	1885

* $\nu_{N=N}$ in KBr

3. Experimenteller Teil

3.1. Allgemeines

3.1.1. Technik der spektroskopischen Untersuchungen

Die IR-Spektren wurden mit den Spektrometern PE 157 G und PE 577 der Fa. Perkin Elmer vermessen. Die Substanzlösungen wurden dafür, soweit erforderlich, in spezielle, mit Trockeneis/Methanol gekühlte Tieftemperatur-IR-Küvetten eingefüllt. Temperaturvariable Küvetten der Firmen Beckman-RIIC und Specac wurden so umgebaut, daß - 65°C kalte Lösungen ohne zwischenzeitliche Erwärmung in die Meßzelle eingefüllt werden konnten. Außerdem wurden die doppelwandigen Küvetten so abgedichtet, daß auch nach mehrstündigem Gebrauch keine Vereisung der inneren Meßzellen-Fenster auftrat. Zur Vermeidung von Kompensationsfehlern mußte bei einigen Lösungsmitteln (Diethylether, Toluol) auch die mit dem reinen Lösungsmittel gefüllte Vergleichsküvette gekühlt werden.

Substanz-IR-Spektren wurden sowohl als KBr-Verreibungen als auch kapillar zwischen NaCl- oder CaF₂-Fenstern in Hostaflon-Verreibung vermessen.

¹H-NMR-Spektren wurden mit den Geräten EM 360 A der Fa. Varian MAT und WP-60-DS der Fa. Bruker aufgenommen.

Die Aufnahme der Massenspektren erfolgte mit dem Massenspektrometer 311 A der Fa. Varian MAT. Die zu untersuchenden Proben wurden dabei gekühlt unter Argon auf

die Tiegelschubstange oder den FD-Faden aufgebracht.

3.1.2. Präparative Technik

Alle Untersuchungen wurden nach der SCHLENK-Technik [26] unter Argon durchgeführt. Die verwendeten Lösungsmittel wurden nach gebräuchlichen Methoden absolutiert und mit Argon gesättigt.

Das für die Chromatographie benutzte Kieselgel 60 (Korngröße 0,063 - 0,200 mm) der Fa. Merck wurde 8 h im Hochvakuum bei Raumtemperatur getrocknet und anschließend mit Argon gesättigt. Chromatographien mit höher aktiviertem Kieselgel führten zur irreversiblen Adsorption der Substanzen.

Die Etherlösungen von PhLi und MeLi wurden zur Gehaltsbestimmung der Doppeltitration nach GILMAN [27] unterzogen.

3.1.3. Ausgangsverbindungen

Die eingesetzten Ausgangsverbindungen wurden nach folgenden Literaturangaben dargestellt :

CpMn(CO)_3 [28], $\text{CpMn(CO)}_2\text{THF}$ [29], $\text{CpMn(CO)}_2\text{N}_2\text{H}_4$ [5b], $\text{CpMn(CO)}_2\text{N}_2$ [5c], PhLi [30], MeLi [31], Ph-N=N-Me [22,23], (Ph)HN-NH(Me) [32], CH_2N_2 [33].

Folgende Chemikalien wurden von den Firmen Merck und Ventron bezogen und nach ihrer Reinigung und analytischen Überprüfung eingesetzt : MeI, $(\text{MeO})_2\text{SO}_2$, MeOSO_2F , Me_3SiCl , Me_3OBF_4 , Et_3OBF_4 , PhCH_2Br .

3.2. Versuchsbeschreibungen

3.2.1. Umsetzung von $\text{CpMn(CO)}_2\text{N}_2$ mit MeLi



0,75 g (3,70 mmol) $\text{CpMn(CO)}_2\text{N}_2^*$ werden in 50 ml THF bei -35°C gelöst, 1,9 ml 1,96 molare (3,72 mmol) MeLi-Et₂O-Lösung zupipettiert und 4,5 h gerührt. Danach zeigt das Tieftemp.-IR-Spektrum der Reaktionslösung eine 70 %ige Umsetzung zu $[\text{CpMn(CO)(N}_2\text{)C(Me)O}]\text{Li } \underline{\text{I}}$ an.

3.2.2. Reaktion von $\underline{\text{I}}$ mit Me_3OBF_4 zu



Werden zu der nach 3.2.1. dargestellten THF-Lösung von $[\text{CpMn(CO)(N}_2\text{)C(Me)O}]\text{Li } \underline{\text{I}}$ bei -35°C 0,54 g (3,65 mmol) Me_3OBF_4 zugefügt, so ist nach 2 h eine deutliche Farbänderung der Reaktionslösung nach rotbraun und eine Trübung zu beobachten. Das Tieftemp.-IR-Spektrum zeigt die vollständige Umsetzung von $\underline{\text{I}}$ zu $\text{CpMn(CO)(N}_2\text{)C(Me)OMe } \underline{\underline{\text{VIII}}}$ an. Bei der Chromatographie ($\text{SiO}_2/\text{Toluol}/-48^\circ\text{C}$, Säule: $l=22\text{ cm}, \varnothing=2\text{ cm}$) ist nach der Aufgabe der konzentrierten Lösung von $\underline{\underline{\text{VIII}}}$ ein starkes Gasen und ein Reißen des Säulenkopfes zu beobachten. Nach der Abtrennung

* Es wurde das mit 10 - 15 % CpMn(CO)_3 verunreinigte Präparat eingesetzt (siehe Seite 7). Auf die aufwendige Abtrennung des CpMn(CO)_3 konnte verzichtet werden, da bei allen Umsetzungen immer wieder durch Nebenreaktionen diese Verbindung zurückgebildet wird.

von $\text{CpMn}(\text{CO})_2\text{N}_2$, $\text{CpMn}(\text{CO})_3$ und $\text{CpMn}(\text{CO})_2\text{C}(\text{Me})\text{OMe}$ als Toluol-Eluat kann mit Et_2O eine rotbraune Lösung eluiert werden. Der nach dem Abkondensieren der Lösungsmittel verbleibende rotbraune Rückstand besteht aus $\text{CpMn}(\text{CO})(\text{N}_2)\text{C}(\text{Me})\text{OMe}$ VIII, verunreinigt durch $\text{CpMn}(\text{CO})_2\text{C}(\text{Me})\text{OMe}$ und $\text{CpMn}(\text{CO})_2\text{THF}$.

3.2.3. Umsetzung von $\text{CpMn}(\text{CO})_2\text{N}_2$ mit MeLi

zu $[\text{CpMn}(\text{CO})_2\text{Me}]\text{Li}$ II

1,43 g (7,0 mmol) $\text{CpMn}(\text{CO})_2\text{N}_2$ werden in 35 ml THF bei -40°C gelöst, auf $+10^\circ\text{C}$ erwärmt und 3,6 ml 1,96 molare (7,06 mmol) MeLi-Et₂O-Lösung zupipettiert. Nach 15 min ist die N₂-Entwicklung abgeschlossen und die Lösung hat eine tiefbraune Farbe angenommen. Nach dem Abkondensieren der Lösungsmittel bei -50°C und 16-stündigem Trocknen bei -30°C im Hochvakuum wird ein rotbraunes Pulver erhalten. Das IR-Spektrum der THF-Lösung zeigt die Bildung von $[\text{CpMn}(\text{CO})_2\text{Me}]\text{Li}$ II an, als Verunreinigung sind ca. 15 % $[\text{CpMn}(\text{CO})_2\text{C}(\text{Me})\text{O}]\text{Li}$ enthalten. Die mit der Feld-desorptions-(FD)-Methode massenspektrometrisch ermittelte Molmasse von 486 zeigt, daß II als $[\text{CpMn}(\text{CO})_2\text{Me}][\text{Li}(\text{THF})_4]$ erhalten worden ist. Die elementaranalytische Untersuchung (C,H,N) ergab aufgrund der Thermolabilität dieser Verbindung nur Anhaltswerte.

3.2.4. Synthese von $\text{CpMn(CO)}_2\text{Me}_2$ IX durch Umsetzung von II mit Me_3OBF_4

Zu einer THF-Lösung mit 6,0 mmol $[\text{CpMn(CO)}_2\text{Me}] \text{Li}$ II werden bei -78°C 0,59 g (4,0 mmol) Me_3OBF_4 zugefügt; die Reaktionsmischung wird im Hochvakuum bei -78°C auf ein Volumen von 3 ml eingeengt und chromatographiert ($\text{SiO}_2/\text{Toluol}/-78^\circ\text{C}$, Säule: $l=20\text{ cm}, \varnothing=2\text{ cm}$). Nach dem Entwickeln des Chromatogramms mit zusätzlichen 5 ml THF beginnt eine kurzzeitige Gasentwicklung aus dem 'dunkelrotbraun' belegten Säulenkopf. Aus diesem läuft bei weiterer Eluation eine burgunderrote Zone, die nach dem Absaugen eines die Chromatographiergeschwindigkeit stark senkenden, farblosen, gelartigen Belages als Hauptfraktion aufgefangen werden kann. Nach dem Abkondensieren des Lösungsmittels bei -60°C verbleiben rote Kristalle des Cyclopentadienyl-dicarbonyl-dimethyl-mangan-Komplexes IX. Aufgrund der extremen Zersetzlichkeit dieser Verbindung waren nur IR- und $^1\text{H-NMR}$ -, aber keine massenspektrometrischen bzw. elementaranalytischen Untersuchungen möglich.

3.2.5. Umsetzung von I zu $[\text{CpMn(CO)}_2\text{N(Me)=N}] \text{Li}$ III

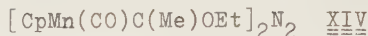
Wird eine THF-Lösung von $[\text{CpMn(CO)(N}_2\text{)C(Me)O}] \text{Li}$ I in 90 min kontinuierlich von -35°C auf maximal -10°C erwärmt, so ist IR-spektroskopisch die Bildung des äußerst labilen Dicarbonyl-diazenido-Komplexes $[\text{CpMn(CO)}_2\text{N(Me)=N}] \text{Li}$ III festzustellen. Bei einer Reihe von Versuchen zur

Optimierung dieser Reaktion gelang höchstens eine 50 %ige Umsetzung zu III. Bei längerer Temperaturkonstanz von -10°C wird die Bildung von $[\text{CpMn}(\text{CO})_2\text{Me}]\text{Li}$ II beobachtet.

3.2.6. Reaktion von III mit Me_3OBF_4

Eine nach 3.2.5. dargestellte Lösung von $[\text{CpMn}(\text{CO})_2\text{N}(\text{Me})=\text{N}]\text{Li}$ III in 30 ml THF mit einem Gesamtgehalt von 2,35 mmol an "MeLi-Addukten" wird bei -40°C mit 0,35 g (2,5 mmol) Me_3OBF_4 versetzt. Nach 2 h Reaktionsdauer hat die Lösung eine dunkelbraune Farbe angenommen, IR-spektroskopisch ist die Bildung von $\text{CpMn}(\text{CO})_2\text{Me}_2$ IX festzustellen. Nach dem Abkondensieren der Lösungsmittel und Wiederaufnehmen in 3 ml Toluol wird die schwarzbraune Lösung chromatographiert ($\text{SiO}_2/\text{Toluol}/-50^{\circ}\text{C}$, Säule: $l=20\text{ cm}, \varnothing=2\text{ cm}$). Mit Toluol kann als erste Fraktion eine gelbbraune Lösung von $\text{CpMn}(\text{CO})_3$ und $\text{CpMn}(\text{CO})_2\text{N}_2$ eluiert werden. Nach dem Absaugen des auf dem Säulenkopf abgesetzten LiBF_4 und der schwarzbraunen Zersetzungszone kann mit Et_2O die noch verbliebene rotbraune Zone eluiert werden. Vom Eluat verbleibt nach dem Abkondensieren der Lösungsmittel im Hochvakuum bei -45°C ein rotbrauner Rückstand, der ein Gemisch aus $\text{CpMn}(\text{CO})_2\text{N}(\text{Me})=\text{NMe}$ und $\text{CpMn}(\text{CO})_2\text{THF}$ darstellt. Auf eine Reindarstellung wurde verzichtet, da es sich bei diesem Diazen-Komplex um eine bekannte Verbindung handelt^[6].

3.2.7. Umsetzung von I mit Et_3OBF_4 zu



Werden zu einer nach 3.2.1. dargestellten Lösung von 11,7 mmol $[\text{CpMn}(\text{CO})(\text{N}_2)\text{C}(\text{Me})\text{O}]\text{Li}$ I in 110 ml THF 4,4 g Et_3OBF_4 (23,3 mmol, d.h. 80 %iger Überschuß bezogen auf MeLi) bei -40°C zugefügt, so ist nach einer Reaktionszeit von 20 h eine Farbänderung und eine Trübung der Lösung zu beobachten. Nachdem das Lösungsmittel abkondensiert ist, wird der verbleibende Rückstand in 25 ml Toluol aufgenommen und zur Abtrennung von LiBF_4 und überschüssigem Et_3OBF_4 bei -75°C über eine mit SiO_2 überschichtete D4-Fritte filtriert. Anschließend erfolgt die Chromatographie der bei -60°C aufkonzentrierten Toluol-Lösung ($\text{SiO}_2/\text{Toluol}/-75^\circ\text{C}$, Säule: $l=70$ cm, $\varnothing=2,5$ cm). Als erste Fraktion können $\text{CpMn}(\text{CO})_3$ und $\text{CpMn}(\text{CO})_2\text{N}_2$ als gelbes Toluol-Eluat abgetrennt werden. Die folgende tiefrote Hauptfraktion kann ebenfalls mit Toluol eluiert werden. Vom Eluat verbleibt nach dem Abkondensieren des Toluols im Hochvakuum bei -50°C ein braunroter Rückstand, der weitere 15 h bei -30°C getrocknet wird. Das erhaltene rote Pulver wird IR-spektroskopisch als $[\text{CpMn}(\text{CO})\text{C}(\text{Me})\text{OEt}]_2\text{N}_2$ XIV identifiziert, das noch geringe Mengen von $\text{CpMn}(\text{CO})_2\text{THF}$ enthält. XIV zersetzt sich bei Luftzutritt spontan unter Flammenerscheinung.

3.2.8. Umsetzung von I mit MeI

Der Zusatz von 0,12 ml (1,89 mmol) MeI zur hellbraunen THF-Lösung von $[\text{CpMn}(\text{CO})(\text{N}_2)\text{C}(\text{Me})\text{O}]\text{Li}$ I gleichen Gehalts bei -35°C führt zu einer sofortigen Farbvertiefung der Reaktionslösung. IR-spektroskopisch ist die vollständige Umsetzung von I zu $[\text{CpMn}(\text{CO})_2\text{C}(\text{Me})\text{O}]\text{Li}$ festzustellen. Die chromatographische Aufarbeitung ($\text{SiO}_2/\text{Toluol}/-50^\circ\text{C}$, Säule: $l=20\text{ cm}, \varnothing=2\text{ cm}$) führt zu einer rotbraunen Hauptfraktion, in der als thermolabile Dicarbonylverbindung der Hydroxycarben-Komplex $\text{CpMn}(\text{CO})_2\text{C}(\text{Me})\text{OH}$ nachgewiesen wurde.

3.2.9. Umsetzung von I mit PhCH_2Br

Werden zu der hellbraunen THF-Lösung von 2,11 mmol $[\text{CpMn}(\text{CO})(\text{N}_2)\text{C}(\text{Me})\text{O}]\text{Li}$ I bei -35°C 0,25 ml (2,11 mmol) PhCH_2Br zupipettiert, so ist eine sofortige Farbvertiefung der Reaktionslösung zu beobachten. Aber erst bei einer Temperaturerhöhung auf -15°C ist eine vollständige Umsetzung von I analog der unter 3.2.8. beschriebenen Reaktion mit MeI, zu $[\text{CpMn}(\text{CO})_2\text{C}(\text{Me})\text{O}]\text{Li}$ festzustellen. Nach der Chromatographie ($\text{SiO}_2/\text{Toluol}/-40^\circ\text{C}$, Säule: $l=50\text{ cm}, \varnothing=2\text{ cm}$) kann in der rotbraunen Hauptfraktion ebenfalls nur $\text{CpMn}(\text{CO})_2\text{C}(\text{Me})\text{OH}$ nachgewiesen werden.

3.2.10. Reaktion von I mit Me_3SiCl

Bei der Zugabe von 0,23 ml (1,81 mmol) Me_3SiCl zu einer THF-Lösung von $[\text{CpMn}(\text{CO})(\text{N}_2)\text{C}(\text{Me})\text{O}]\text{Li}$ I gleichen Gehalts bei -35°C tritt eine sofortige Dunkelfärbung der Reaktionslösung ein. Es ist jedoch erst bei einer Temperaturerhöhung auf $+15^\circ\text{C}$ und sukzessivem Zusatz von weiteren 0,40 ml (3,69 mmol) Me_3SiCl (175 %iger Überschuß) eine vollständige Umsetzung von I festzustellen. Bei dieser Reaktion wird teilweise $\text{CpMn}(\text{CO})_2\text{N}_2$ zurückgebildet, außerdem entsteht neben wenig $\text{CpMn}(\text{CO})(\text{N}_2)\text{C}(\text{Me})\text{OSiMe}_3$ vorwiegend $\text{CpMn}(\text{CO})_2\text{C}(\text{Me})\text{OSiMe}_3$. Die Chromatographie ($\text{SiO}_2/\text{Toluol}$ / -40°C , Säule: $l=20\text{ cm}, \varnothing=2\text{ cm}$) führt nur zur Isolierung von $\text{CpMn}(\text{CO})_2\text{C}(\text{Me})\text{OSiMe}_3$. Diese Verbindung wird IR- und massenspektrometrisch identifiziert. Molmasse: 292 (EI-massenspektrometrisch)

3.2.11. Reaktion von II mit MeI

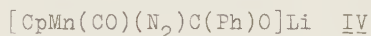
Wird eine nach 3.2.3. dargestellte Lösung von 1,86 mmol $[\text{CpMn}(\text{CO})_2\text{Me}]\text{Li}$ II in THF bei -35°C mit 0,20 ml (3,20 mmol) MeI zur Reaktion gebracht, so wird IR-spektroskopisch eine der Umsetzung mit Me_3OBF_4 entsprechende, unter 3.2.4. beschriebene, Reaktion zu $\text{CpMn}(\text{CO})_2\text{Me}_2$ IX beobachtet.

3.2.12. Reaktion von II mit $(\text{MeO})_2\text{SO}_2$

Werden zu einer nach 3.2.3. dargestellten Lösung von 7,06 mmol $[\text{CpMn}(\text{CO})_2\text{Me}]\text{Li}$ II in THF 0,67 ml (7,06 mmol)

(MeO)₂SO₂ zupipettiert, so muß die Reaktionstemperatur von - 35°C bis auf + 10°C erhöht werden, damit II abreagiert. IR-spektroskopisch ist die Bildung von [CpMn(CO)₂C(Me)O]Li und in geringerem Anteil von CpMn(CO)₂THF zu beobachten. Nach der chromatographischen Aufarbeitung (SiO₂/Toluol/- 50°C, Säule: l=20 cm, Ø=2 cm) ist die Bildung des Hydroxycarben-Komplexes CpMn(CO)₂C(Me)OH entsprechend 3.2.8. festzustellen.

3.2.13. Umsetzung von CpMn(CO)₂N₂ mit PhLi zu

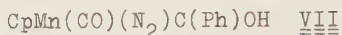


Werden 1,2 g (5,88 mmol) CpMn(CO)₂N₂ in 50 ml THF bei - 35°C mit 8,7 ml 0,65 molarer (5,66 mmol) PhLi-Et₂O-Lösung versetzt, so ist eine sofortige Farbvertiefung zu beobachten. Nach einer Reaktionszeit von 1,5 h ist die praktisch vollständige Umsetzung zu [CpMn(CO)(N₂)C(Ph)O]Li IV IR-spektroskopisch festzustellen.

3.2.14. Reaktion von IV zu [CpMn(CO)₂N(Ph)=N]Li V

Rührt man die THF-Lösung von [CpMn(CO)(N₂)C(Ph)O]Li IV 8 h bei einer Temperatur von - 25°C, so wird eine vollständige Umlagerung zum Diazenido-Komplex [CpMn(CO)₂N(Ph)=N]Li V erreicht.

3.2.15. Protonierung von IV mit H_2SO_4 zu



Beim Zutropfen von 23,5 ml einer 0,47 normalen H_2SO_4 -THF-Lösung (11,1 mval, äquivalente Menge bezogen auf den Gesamtalkaligehalt des PhLi-Präparats) zur Lösung von 10,0 mmol $[\text{CpMn}(\text{CO})(\text{N}_2)\text{C}(\text{Ph})\text{O}]\text{Li} \quad \text{IV}$ in 20 ml THF/ Et_2O (1 : 3) bei -120°C ist eine Trübung und Farbänderung der Reaktionsmischung nach schwarzbraun zu beobachten. Nach Zugabe von weiteren 20 ml THF und Abfiltrieren des gebildeten Li_2SO_4 über eine mit Na_2SO_4 gefüllte D4-Fritte bei -80°C zeigt das IR-Spektrum die Bildung des äußerst labilen Distickstoff-Komplexes $\text{CpMn}(\text{CO})(\text{N}_2)\text{C}(\text{Ph})\text{OH} \quad \text{VII}$ an.

3.2.16. Reaktionen von IV und V mit Me_3OBF_4

Werden zu einer insgesamt 5,83 mmol zu gleichen Teilen $[\text{CpMn}(\text{CO})(\text{N}_2)\text{C}(\text{Ph})\text{O}]\text{Li} \quad \text{IV}$ und $[\text{CpMn}(\text{CO})_2\text{N}(\text{Ph})=\text{N}]\text{Li} \quad \text{V}$ enthaltenden Lösung in 70 ml THF 1,04 g (7,00 mmol, äquivalente Menge bezogen auf den Gesamtalkaligehalt des PhLi-Präparats) Me_3OBF_4 bei -78°C zugefügt, so ist nach 17-stündiger Reaktionsdauer die alleinige Umsetzung von IV zu $\text{CpMn}(\text{CO})_2\text{Ph}(\text{Me}) \quad \text{X}$ IR-spektroskopisch festzustellen. Erst beim sukzessivem Zusatz von weiteren 0,90 g (6,08 mmol) Me_3OBF_4 (≈ 87 %iger Überschuß) und Erhöhung der Reaktionstemperatur auf -40°C ist eine vollständige Umsetzung von IV und damit auch ein pH-Wert 7 zu erreichen. IR-spektroskopisch ist nur die Bildung von $\text{CpMn}(\text{CO})_2\text{THF}$ zu beobachten. Bei der Chromatographie der

konzentrierten Toluol-Lösung über $\text{SiO}_2/\text{Toluol}$ (-80°C , Säule: $l=70$ cm, $\varnothing=2,5$ cm) kann nach der Eluation von $\text{CpMn}(\text{CO})_2\text{N}_2$ und $\text{CpMn}(\text{CO})_3$ als 1. Fraktion, mit Et_2O ein rotbraunes Eluat erhalten werden, das aufgrund IR-spektroskopischer Untersuchungen ein Gemisch von $\text{CpMn}(\text{CO})_2\text{THF}$ und $\text{CpMn}(\text{CO})_2\text{C}(\text{Ph})\text{OH}$ darstellt.

Wird dagegen eine Lösung von 4,90 mmol $[\text{CpMn}(\text{CO})(\text{N}_2)\text{-C}(\text{Ph})\text{O}]\text{Li}$ IV in 40 ml THF mit 1,45 g (9,80 mmol) Me_3OBF_4 (sofortiger Zusatz eines 78 %igen Überschusses, bezogen auf den Gesamtalkaligehalt) bei -35°C zur Reaktion gebracht, so ist nach 19 h eine vollständige Umsetzung von IV zu $\text{CpMn}(\text{CO})_2\text{C}(\text{Ph})\text{OMe}$ festzustellen. Die Chromatographie ($\text{SiO}_2/\text{Toluol}/-40^\circ\text{C}$, Säule: $l=65$ cm, $\varnothing=2,5$ cm) führt zur Auftrennung in eine gelbe 1. $[\text{CpMn}(\text{CO})_2\text{N}_2$ und $\text{CpMn}(\text{CO})_3]$, eine braune 2. [Hauptfraktion: $\text{CpMn}(\text{CO})_2\text{C}(\text{Ph})\text{OMe}$] und eine rotbraune 3., erst mit Et_2O eluierbare, $\text{CpMn}(\text{CO})_2\text{C}(\text{Ph})\text{OH}$ sowie $\text{CpMn}(\text{CO})_2\text{THF}$ enthaltende Zone.

3.2.17. Reaktionen von IV und V mit MeOSO_2F

Bei Zusatz von 2,0 ml (24,3 mmol) MeOSO_2F (150 %iger Überschuß, bezogen auf den Gesamtalkaligehalt) zu einer zu gleichen Teilen aus insgesamt 8,43 mmol $[\text{CpMn}(\text{CO})(\text{N}_2)\text{-C}(\text{Ph})\text{O}]\text{Li}$ IV und $[\text{CpMn}(\text{CO})_2\text{N}(\text{Ph})=\text{N}]\text{Li}$ V bestehenden Lösung in 40 ml Et_2O ist nach 15-stündiger Reaktionsdauer bei -65°C ausschließlich die Umsetzung von V

zu $\text{CpMn(CO)}_2\text{Ph(Me)}$ X IR-spektroskopisch festzustellen. Wird die bei -80°C auf ein Volumen von 10 ml konzentrierte Et_2O -Lösung über eine Säule von 10 cm SiO_2 / Et_2O bei gleicher Temperatur gegeben, so läßt sich in der eluierten tiefbraunen Lösung IR-spektroskopisch die Bildung von $\text{CpMn(CO)(N}_2\text{)C(Ph)OH}$ VII nachweisen. Die Chromatographie über SiO_2 /Toluol (-80°C , Säule: l=20 cm, $\varnothing=2$ cm) führt zur Auftrennung in drei Fraktionen, wobei die gelbe 1.Fraktion $\text{CpMn(CO)}_2\text{N}_2$ und CpMn(CO)_3 enthält. Die intensiv violette 2.Fraktion kann ebenfalls mit Toluol eluiert werden, IR-spektroskopisch kann zwar nur $\text{CpMn(CO)}_2\text{N}_2$ und CpMn(CO)_3 nachgewiesen werden, die Farbe zeigt jedoch das Vorhandensein eines zweikernigen Diazen-Komplexes an. Aufgrund des intensiven Fragmentions $m/e = 296$ im FD-Massenspektrum kann die Bildung von $[\text{CpMn(CO)}_2]_2\text{PhN=NMe}$ gefolgert werden. Mit Toluol/THF = 1:1 kann als 3.Fraktion eine tiefbraune Lösung erhalten werden, in der IR-spektroskopisch $\text{CpMn(CO)(N}_2\text{)C(Ph)OH}$ VII verunreinigt durch $\text{CpMn(CO)}_2\text{C(Ph)OH}$ festzustellen ist. Eine erneute Chromatographie unter gleichen Bedingungen führt zu einer tiefbraunen Hauptfraktion, in der nur $\text{CpMn(CO)}_2\text{C(Ph)OH}$ nachgewiesen werden kann.

3.2.18. Reaktion von (V) mit H_2SO_4

Nach der Darstellung von 47,2 mmol $[\text{CpMn(CO)}_2\text{N(Ph)=N}]\text{Li}$ V nach 3.2.14. wird das Lösungsmittel THF bei -30°C abkondensiert und der schmierige Rückstand in 60 ml Et_2O bei -70°C gelöst. Diese Lösung wird in 5 gleiche Teile

portioniert; unter Rühren werden zu den -30°C kalten Lösungen je 24,9 ml 0,42 normale, wäßrige H_2SO_4 -Lösung (auf 0°C vorgekühlt) rasch zupipettiert ($\hat{=}$ 52,3 mval H_2SO_4 , äquivalent bezogen auf den Gesamtalkaligehalt). Die Reaktionsmischung wird zum Aufschmelzen der $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{O}$ -Phase kurzzeitig erwärmt und nach erfolgter Phasentrennung schnellstens auf -30°C gekühlt (Bei dieser Reaktion ist auch das schnelle und exakte Erreichen des Neutralpunkts ausbeutebestimmend). Von Fall zu Fall ist bei diesem Neutralisationsvorgang die Bildung des sich rasch wieder zersetzenden Zweikern-Komplexes $[\text{CpMn}(\text{CO})_2]_2\text{PhN}=\text{NH}$ durch kurzzeitige Farbänderung der Reaktionsmischung nach intensiv blauviolett zu beobachten. Die abdekantierten Et_2O -Lösungen werden bei -30°C über Na_2SO_4 getrocknet und anschließend vereinigt. Das IR-Spektrum der tiefroten Lösung zeigt nur intensive ν_{CO} -Absorptionen von $\text{CpMn}(\text{CO})_2\text{THF}$. Nach dem Abkondensieren des Lösungsmittels, im Hochvakuum bei -30°C , wird der Rückstand in 50 ml Toluol aufgenommen und chromatographiert ($\text{SiO}_2/\text{Toluol}/-25^{\circ}\text{C}$, Säule: $l=70\text{ cm}$, $\varnothing=2,5\text{ cm}$). Bei der Aufgabe der konzentrierten Toluol-Lösung auf die Säulenfüllung ist ein heftiges Gasen zu beobachten. Nach der Abtrennung einer gelben 1. $[\text{CpMn}(\text{CO})_3]$ und einer tiefbraunen 2. Zone $[\text{CpMn}(\text{CO})_2\text{C}(\text{Ph})\text{OH}]$ als Toluol-Eluate findet beim Laufmittelwechsel zu Toluol/THF = 1:1 die Vereinigung einer nahe dem Säulenkopf sitzenden roten, mit einer weit auseinander gezogenen braunen Zone unter sofortiger, starker Farbvertiefung

statt. Das abtropfende Eluat zeigt eine intensiv blauviolette Farbe. Die IR-spektroskopische Untersuchung des aus der 3. Fraktion erhaltenen, violetten Produkts weist dieses als Gemisch von $\text{CpMn}(\text{CO})_2\text{THF}$ und $[\text{CpMn}(\text{CO})_2]_2\text{-PhN=NH}$ im Verhältnis von 1 : 2 aus.

3.2.19. Konsekutive Umsetzung von $\underline{\text{V}}$ mit H_2SO_4 und CH_2N_2

Wird eine Lösung von 5,66 mmol $[\text{CpMn}(\text{CO})_2\text{N(Ph)=N}]\text{Li } \underline{\text{V}}$ in 20 ml THF zu 5,66 mval H_2SO_4 in 30 ml THF bei -50°C zugetropft, so wird eine tiefrote, neutrale Lösung erhalten, deren IR-Spektrum nur die ν_{CO} -Absorptionen von $\text{CpMn}(\text{CO})_2\text{THF}$ zeigt. Nach dem Zutropfen von 15,4 ml einer 0,29 molaren (4,47 mmol) $\text{CH}_2\text{N}_2/\text{Et}_2\text{O}$ -Lösung kann erst bei einer Temperaturerhöhung von -40°C auf $+18^\circ\text{C}$ ein Abreagieren des Diazomethans festgestellt werden. Die Farbe der Lösung verändert sich dabei nach rotbraun. Die Chromatographie der konzentrierten Lösung ($\text{SiO}_2/\text{Toluol}/-45^\circ\text{C}$, Säule: $l=50\text{ cm}, \varnothing=1,8\text{ cm}$) führt zur Auftrennung in 4 Zonen, die mit verschiedenen Laufmitteln eluiert werden können: 1.Zone, violettrot, mit Toluol; 2.Zone, rot, mit $\text{Toluol}/\text{Et}_2\text{O} = 1:1$ als braune Lösung; 3.Zone, braun, mit Et_2O ; 4.Zone, rot, mit THF. Aus der violettroten, ersten Zone kann nach erneuter Chromatographie ($\text{SiO}_2/\text{n-Hexan}/-45^\circ\text{C}$, Säule: $l=50\text{ cm}, \varnothing=1,5\text{ cm}$) der violettbraune Komplex $[\text{CpMn}(\text{CO})_2]_2\text{CH}_2$ erhalten und IR-spektroskopisch identifiziert werden. Die 2.Zone enthält $\text{CpMn}(\text{CO})_2\text{THF}$ und $\text{CpMn}(\text{CO})_2\text{C(Ph)OH}$, die weiteren Zonen noch nicht identifizierte Carbonylverbindungen.

3.2.20. Darstellung von $\text{CpMn(CO)}_2[(\text{Ph})\text{HN-NH(Me)}]$ XIII

6,0 g (29,4 mmol) CpMn(CO)_3 werden in 400 ml THF bei -10°C bis zur Entwicklung von 22,9 mmol CO bestrahlt. Die auf -78°C gekühlte $\text{CpMn(CO)}_2\text{THF}$ -Lösung wird innerhalb von 3h zu einer Lösung von 2,65 ml (22,4 mmol) $(\text{Ph})\text{HN-NH(Me)}$ in 5 ml THF zugetropft. Die resultierende rotbraune Lösung wird bei $+15^\circ\text{C}$ durch Abkondensieren des Lösungsmittels im Ölpumpenvakuum langsam aufkonzentriert. Dabei ist eine deutliche Farbänderung der Lösung nach braun zu beobachten. Nach dem vollständigen Abkondensieren des Lösungsmittels verbleibt ein brauner, schmieriger Rückstand, dessen Chromatographie ($\text{SiO}_2/\text{Toluol}/-60^\circ\text{C}$, Säule: $l=70\text{ cm}, \varnothing=2,5\text{ cm}$) zur Auftrennung in eine gelbe 1., blaue 2., violette 3. und eine erst mit Et_2O eluierbare tiefrote 4. Zone führt. Die Zonen 1 - 3 sind nur von geringer Konzentration und enthalten $\text{CpMn(CO)}_2\text{N}_2$, CpMn(CO)_3 sowie bei -78°C nur kurzzeitig beständige, äußerst farbintensive Verbindungen, wobei zweikernige Diazen-Komplexe in Betracht gezogen werden müssen. Vom tiefroten Eluat der 4. Zone, der Hauptfraktion, verbleibt nach dem Abkondensieren der Lösungsmittel ein roter Rückstand, aus dessen Et_2O -Lösung mit Pentan $\text{CpMn(CO)}_2[(\text{Ph})\text{HN-NH(Me)}]$ als rotbraunes Pulver ausgefällt werden kann. Die Ausbeute beträgt 3,38 g (11,3 mmol), 49,5 % der Theorie, bezogen auf $(\text{Ph})\text{HN-NH(Me)}$. Massenspektrometrisch sind nur das $[\text{M}^+ - 2]$ -Ion bei $m/e = 296$ und dessen CO-Abspaltungen feststellbar. Die ν_{CO} -Absorptionen treten in Et_2O bei 1925 und 1851 cm^{-1} auf.

3.2.21. Darstellung von $\text{CpMn(CO)}_2\text{N(Ph)=NMe}$ XI
und $[\text{CpMn(CO)}_2]_2\text{PhN=NMe}$ XII

a) Durch Oxidation von XIII

Wird eine Lösung von 2,0g (6,8mmol) $\text{CpMn(CO)}_2[(\text{Ph})\text{HN-NH(Me)}]$ XIII in 10 ml Aceton bei -78°C mit 0,7 ml 30 %iger H_2O_2 -Lösung (6,8 mmol) sowie mit 0,1 ml 0,1 normaler CuSO_4 -Lösung versetzt und unter gleichzeitigem Abkondensieren des Lösungsmittels im Hochvakuum auf -10°C erwärmt, so verfärbt sich die konzentrierte Lösung nach tiefschwarz. Nach dem Trocknen des Rückstands bei -10°C im Hochvakuum und Wiederauflösen in Toluol/ Et_2O (1:1) erfolgt die chromatographische Aufarbeitung (SiO_2 /Toluol/ -78°C , Säule: $l=70$ cm, $\varnothing=2,5$ cm). Es findet die Auftrennung in fünf Zonen statt: 1. gelb, 2. blau, 3. violett, 4. tiefbraun, 5. grünblau. Für die mit Toluol eluierbaren Zonen 1 - 3 gilt das schon bei der Chromatographie von $\text{CpMn(CO)}_2[(\text{Ph})\text{HN-NH(Me)}]$ XIII in 3.2.20. festgestellte. Die tiefbraune 4. Zone, die Hauptfraktion, kann mit Toluol/ Et_2O (1:1) eluiert werden, die grünblaue 5. Zone erst mit THF/ Et_2O (1:1). Aus dem Eluat der vierten Zone kann der Diazen-Komplex $\text{CpMn(CO)}_2\text{N(Ph)=NMe}$ XI isoliert werden. XI stellt ein tiefbraunes Öl dar, das unzersetzt bei Raumtemperatur im Hochvakuum gegen einen auf -30°C gekühlten Finger kondensiert werden kann. $^1\text{H-NMR}$ (CD_2Cl_2 , $+30^\circ\text{C}$): $\delta(\text{CH}_3) = 4,32$ ppm, $\delta(\text{C}_5\text{H}_5) = 4,45$ ppm, $\delta(\text{C}_6\text{H}_5) = 7,10$ ppm (Multipllett). Molmasse: Das Massenspektrum (EI, 125 eV, $T_Q = 90^\circ\text{C}$) zeigt das Molekül-Ion bei $m/e = 296,035625$ (ber. 296,03576), weiter-

hin Fragmentionen bei $m/e = 240, 197, 148, 120, 105, 92, 78, 55$ und 43 . Das IR-Spektrum in KBr zeigt ν_{CO} -Absorptionen bei $1922, 1850 \text{ cm}^{-1}$ und eine $\nu_{N=N}$ -Absorption bei 1480 cm^{-1} .

Aus der fünften Fraktion kann ein tiefblaues Pulver isoliert werden. Das IR-Spektrum zeigt ν_{CO} -Absorptionen bei $1960, 1915$ und 1840 cm^{-1} . Eine Charakterisierung dieser nur in Spuren erhaltenen Substanz gelang bisher nicht.

b) Durch Umsetzung von $\text{CpMn(CO)}_2\text{THF}$ mit trans-PhN=NMe

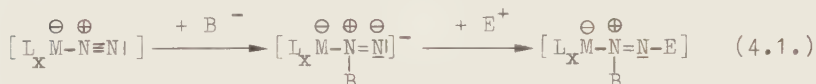
Zu $25,3 \text{ mmol CpMn(CO)}_2\text{THF}$ in 340 ml THF werden bei 0°C $3,0 \text{ ml (24,6 mmol) trans-PhN=NMe}$ zupipettiert. Beim Erwärmen der Reaktionsmischung auf $+30^\circ\text{C}$ ist nach 30 min eine deutliche Farbänderung der Lösung nach braun zu beobachten. Die auf ein Volumen von 20 ml konzentrierte Lösung wird mit 20 ml Toluol versetzt und das noch enthaltene THF bei -78°C abkondensiert. Die Chromatographie ($\text{SiO}_2/\text{Toluol}/-60^\circ\text{C}$, Säule: $l=70 \text{ cm}, \varnothing=2,5 \text{ cm}$) führt zur Auftrennung in eine braungelbe 1. $[\text{CpMn(CO)}_3]$, eine tiefviolette 2. und eine tiefbraune, mit Et_2O eluierte 3. Zone. Aus der tiefbraunen Hauptfraktion kann der Diazen-Komplex $\text{CpMn(CO)}_2\text{N(Ph)=NMe}$ XI isoliert werden. Alle spektroskopischen Daten stimmen mit denen des oxidativ erhaltenen Produkts überein.

Aus der intensiv violetten 2. Zone kann nach erneuter Chromatographie ($\text{SiO}_2/\text{Toluol}/-60^\circ\text{C}$, Säule: $l=70 \text{ cm}, \varnothing=2,5 \text{ cm}$) zur vollständigen Abtrennung des CpMn(CO)_3 der tiefviolette, zweikernige Diazen-Komplex $[\text{CpMn(CO)}_2]_2\text{PhN=NMe}$

XII erhalten werden. Molmasse: 472 (Massenspektrometrisch, $T_Q = 60^\circ\text{C}$, Et_2O -Lösung). IR (THF): ν_{CO} -Absorptionen bei 1960 (m), 1935 (s), 1890 cm^{-1} (s). Zur umfassenden Charakterisierung fehlten bisher die erforderlichen Substanzmengen.

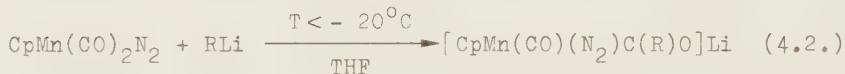
4. Zusammenfassung

Das Ziel der vorliegenden Arbeit war es, die Elementarschritte der Reduktion von komplexgebundenen Distickstoff durch konsekutiven nucleophilen und elektrophilen Angriff nach Gleichung 4.1. näher zu untersuchen.



Dabei konnten folgende Ergebnisse erzielt werden.

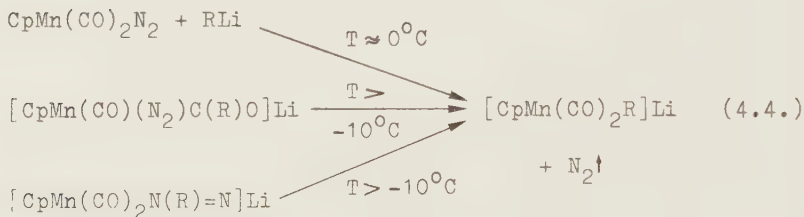
- 1) Es konnte gezeigt werden, daß bei der Reaktion von $CpMn(CO)_2N_2$ mit RLi ($R = Me, Ph$) primär keine Reduktion des Distickstoff-Liganden eintritt, sondern der nucleophile Angriff an dem C-Atom einer CO-Gruppe erfolgt:



- 2) Die labilen Distickstoff-monocarbonyl-acylat-Komplexe reagieren bei vorsichtiger Temperaturerhöhung durch Wanderung der eingeführten Methyl- bzw. Phenylgruppe an ein N-Atom des Distickstoff-Liganden zu Dicarboxyldiazenido-Komplexen:



3) $\text{CpMn(CO)}_2\text{N}_2$ reagiert mit RLi oberhalb von 0°C unter Abspaltung des N_2 -Liganden zu anionischen Methyl- bzw. Phenyl-dicarbonyl-Komplexen. Diese werden ebenfalls gebildet beim raschen Erwärmen der entsprechenden Distickstoff-monocarbonyl-acylat- und Dicarbonyl-diazenido-Komplexe:

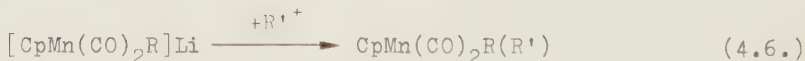


4) Bei der Protonierung bzw. Alkylierung reagieren die Komplexe $[\text{CpMn(CO)(N}_2\text{)C(R)O}]\text{Li}$ und $[\text{CpMn(CO)}_2\text{R}]\text{Li}$ zu den neutralen Koordinationsverbindungen $\text{CpMn(CO)(N}_2\text{)C(R)OR'}$ und $\text{CpMn(CO)}_2\text{R(R')}$:



$\text{R} = \text{Me}; \text{R}' = \text{Me, Et, SiMe}_3$

$\text{R} = \text{Ph}; \text{R}' = \text{H}$



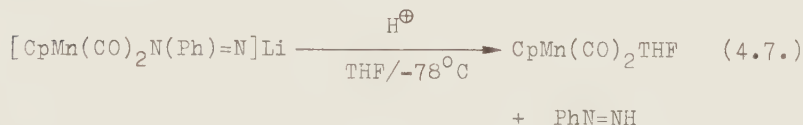
$\text{R} = \text{Me, Ph}; \text{R}' = \text{Me}$

Die nach 4.5. und 4.6. erhaltenen Komplexe sind äußerst thermolabil. Allein die bei -60°C handhabbare

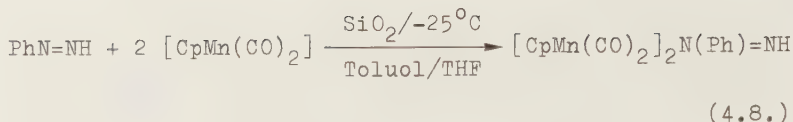
Verbindung $\text{CpMn(CO)}_2\text{Me}_2$ IX erlaubte neben den Tieftemperatur-IR- auch Tieftemperatur- ^1H -NMR-spektroskopische Untersuchungen, die es ermöglichten, diesen in Hinblick auf die Koordination des Mangan-Zentrums, die Bindung von zwei Methylgruppen sowie die Reaktivität ungewöhnlichen Komplex näher zu charakterisieren.

- 5) Die Dicarbonyl-diazenido-Komplexe $[\text{CpMn(CO)}_2\text{N(R)=N}]\text{Li}$ dagegen zeigen ein wesentlich komplizierteres Reaktionsverhalten gegenüber Elektrophilen. Der Reaktionsablauf weist neben dem Einfluß der nucleophil eingeführten Gruppe R, dem Molverhältnis der Reaktionspartner, der Umsetzungstemperatur und den Chromatographiebedingungen eine hohe Abhängigkeit vom Elektrophil auf.

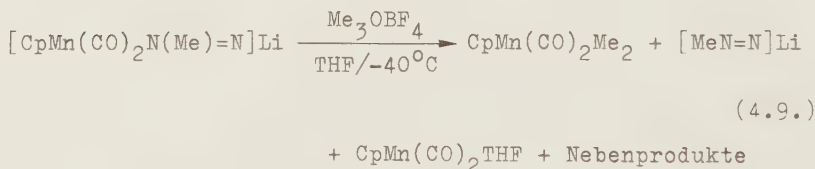
Bei der Protonierung des Phenyldiazenido-Komplexes $[\text{CpMn(CO)}_2\text{N(Ph)=N}]\text{Li}$ erfolgt die Abspaltung von Phenyldiazon und Stabilisierung des CpMn(CO)_2 -Fragments durch die Koordination eines Solvensmoleküls THF:



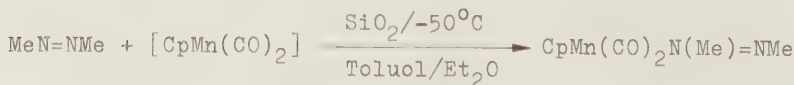
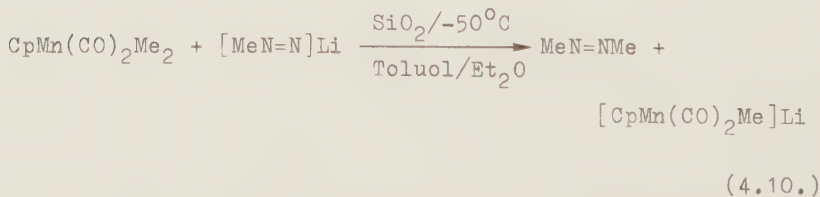
Die Chromatographie der aufkonzentrierten Reaktionsmischung über Kieselgel führt zur Bildung des zweikernigen Phenyldiazon-Komplexes (Gleichung 4.8.):



Einen anderen Reaktionsverlauf nimmt die Methylierung von $[\text{CpMn}(\text{CO})_2\text{N}(\text{Me})=\text{N}]\text{Li}$ mit Me_3OBF_4 . IR-spektroskopisch ist die Bildung von $\text{CpMn}(\text{CO})_2\text{Me}_2$ festzustellen; da keine N_2 -Entwicklung auftritt, muß die gleichzeitige Bildung einer löslichen Stickstoffverbindung erfolgen. In Betracht kommt dabei aufgrund der experimentellen Befunde $[\text{MeN}=\text{N}]\text{Li}$:



Während der Chromatographie findet die Methylierung des Diazenids $[\text{MeN}=\text{N}]\text{Li}$ durch $\text{CpMn}(\text{CO})_2\text{Me}_2$ und Komplexierung des gebildeten $\text{MeN}=\text{NMe}$ zum Dimethyldiazen-Komplex $\text{CpMn}(\text{CO})_2\text{N}(\text{Me})=\text{NMe}$ statt:



Sowohl die Bildung des nichtkoordinierten $[\text{MeN}=\text{N}]\text{Li}$ wie die anschließende Alkylierung durch $\text{CpMn}(\text{CO})_2\text{Me}_2$ zu $\text{MeN}=\text{NMe}$ sind von Zersetzungsreaktionen begleitet. Deshalb kann $\text{CpMn}(\text{CO})_2\text{N}(\text{Me})=\text{NMe}$ nur in geringen Ausbeuten erhalten werden.

Der Phenyldiazenido-Komplex $[\text{CpMn}(\text{CO})_2\text{N}(\text{Ph})=\text{N}]\text{Li}$ reagiert nur mit MeOSO_2F bei -70°C in einer den Gleichungen 4.9. und 4.10. entsprechenden Reaktionsweise unter Bildung eines zweikernigen Diazen-Komplexes. Mit Me_3OBF_4 ist diese Reaktionsfolge nicht möglich, da bei der notwendigen Umsetzungstemperatur von -40°C der Komplex $\text{CpMn}(\text{CO})_2\text{Ph}(\text{Me})$ nicht mehr beständig ist und unter Ph-Me -Abspaltung zerfällt.

Da beim Angriff von Elektrophilen auf die Diazenido-Komplexe $[\text{CpMn}(\text{CO})_2\text{N}(\text{R})=\text{N}]\text{Li}$ immer der Diazenido-Ligand abgespalten (Gleichungen 4.7. und 4.9.) und erst in einer nachfolgenden Reaktion als Diazen koordiniert wird (Gleichungen 4.8. und 4.10.), kann durch die Strukturanalyse eines einkernigen, unsymmetrisch substituierten Diazen-Komplexes nicht mehr nachgewiesen werden, an welches N-Atom des N_2 -Liganden die Wanderung von R^- nach Gleichung 4.3. stattgefunden hat, da ein unsymmetrisch substituiertes Diazen bei der anschließenden Koordination beide Orientierungen wählen kann. Dieser Nachweis kann nur durch die Strukturanalyse eines hinreichend stabilen Diazenido-Komplexes geführt werden.

- 6) Die Untersuchung des Reaktionsverhaltens der RLi-Addukte gegenüber weiteren Elektrophilen wie MeI, $(\text{MeO})_2\text{SO}_2$ und PhCH_2Br bestätigte die deutliche Abhängigkeit vom eingesetzten Elektrophil. Bei der Reaktion der Komplexe $[\text{CpMn}(\text{CO})(\text{N}_2)\text{C}(\text{Me})\text{O}]\text{Li}$ bzw. $[\text{CpMn}(\text{CO})_2\text{Me}]\text{Li}$ mit MeI, $(\text{MeO})_2\text{SO}_2$ bzw. PhCH_2Br werden keine Neutralkomplexe, sondern der Acylat-Komplex $[\text{CpMn}(\text{CO})_2\text{C}(\text{Me})\text{O}]\text{Li}$ gebildet, der sich gegenüber Alkylierungsmitteln als überraschend reaktionsträge erwies.
- 7) Zur Abstützung der bei den reduktiven Umsetzungen erhaltenen Ergebnisse wurden die Komplexe $[\text{CpMn}(\text{CO})_2]_x\text{N}(\text{Ph})=\text{NMe}$ ($x = 1$ und 2) durch Oxidation von $\text{CpMn}(\text{CO})_2[(\text{Ph})\text{HN}-\text{NH}(\text{Me})]$ mit H_2O_2 und auch durch Umsetzung von $\text{CpMn}(\text{CO})_2\text{THF}$ mit $\text{trans-PhN}=\text{NMe}$ erstmals synthetisiert und charakterisiert.

5. Literatur:

- [1] W.G.Zumft, Eur. J. Biochem., 91, 345(1978)
- [2] M.E.Volpin und W.B.Shur, Dokl. Acad. Nauk. SSSR, 156, 1102(1964); Nature, 209, 1236(1966)
- [3] A.D.Allen und C.W.Senoff, J.C.S. Chem. Com., 621(1965)
- [4] a) J.Chatt, G.A.Heath und R.L.Richards, J.C.S. Chem.Comm., 1010(1972)
b) J.Chatt, G.A.Heath und R.L.Richards, J.C.S. Dalton Trans., 2074(1974)
G.A.Heath, R.Mason und K.M.Thomas, J. Am. Chem. Soc., 96, 259(1974)
c) J.Chatt, J.R.Dilworth und R.L.Richards, Chem. Rev., 78(6), 589(1978)
- [5] a) W.Strohmeier, Angew. Chem., 76, 873(1964)
b) D.Sellmann, Z. Naturforsch., 25b, 890(1970)
c) D.Sellmann, Angew. Chem., 83, 1017(1971)
- [6] D.Sellmann und W.Weiss, Angew. Chem., 89, 918(1977);
Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 16, 880(1977)
- [7] D.Sellmann und W.Weiss, Angew. Chem., 90, 295(1978)
- [8] D.Sellmann, E.Jonk, H.-J.Reinecke und Th.Würminghausen, Fresenius Z. Anal. Chem., 294, 372(1979)
- [9] a) B.J.Ransil, Rev. Mod. Phys., 32, 245(1960)
b) R.K.Nesbet, J. Chem. Phys., 40, 3619(1964)
c) D.L.Lichtenberger, D.Sellmann und R.F.Fensky, J. Organomet. Chem., 117, 253(1976)
- [10] E.O.Fischer und A.Maasböl, Chem. Ber., 100, 2445(1967)
- [11] R.Gerlach, Dissertation Universität-Gesamthochschule Paderborn (1980)

- [12] T.S.Piper und G.Wilkinson, J. inorg. nuclear Chem., 3, 104(1965)
- [13] R.J.Mawby, F.Basolo und R.G.Pearson, J. Am. Chem. Soc., 86, 5043(1964)
- [14] D.Sellmann und E.S.Thallmair, unveröffentliche Ergebnisse
- [15] M.Herberhold und K.Leonhard, Angew. Chem., 88(7), 227(1976)
M.Herberhold, K.Leonhard und A.Geier, Chem. Ber., 110, 3279(1977)
- [16] G.Huttner, H.-G.Schmid, H.Willenberger und Th.Stark, J. Organomet. Chem., 94, C3(1975)
- [17] E.O.Fischer, Advances in Organometallic Chemistry, Vol.14, Academic Press, New York, 1(1976)
- [18] H.Meerwein, G.Hinz, P.Hofmann, E.Kroning und E.Pfeil, J. prakt. Chem., 147, 257(1937)
- [19] W.Beck, A.Melnikoff und R.Stahl, Chem. Ber., 99, 3721(1966)
- [20] D.Sellmann, A.Brandl und R.Endell, J. Organomet. Chem., 49, C22(1973)
- [21] M.N.Ackermann, D.J.Dobmeyer und L.C. Hardy, J. Organomet. Chem., 182, 561(1979)
- [22] B.V.Ioffe und V.S.Stopskii, Proc. Acad. Sci. (U.S.S.R.), 175, 712(1967)
- [23] S.N.Edge und R.R.Sharp, J. Chem. Soc. (B), 2014(1971)
- [24] H.Bürger, Organomet. Chem. Rev., A3, 425(1968)
- [25] A.W.Herrmann, B.Reiter und H.Biersack, J. Organomet. Chem., 97, 245(1975)

- [26] W.Schlenk und A.Thal, Chem. Ber., 46, 2843(1913)
- [27] H.Gilman und F.K.Cartledge, J. Organomet. Chem.,
2, 447(1964)
- [28] E.O.Fischer und R.Jira, Z. Naturforsch., 9b, 618(1954)
G.Wilkinson und F.A.Cotton, Chem. Ind. (London),
307(1954)
- [29] W.Strohmeier, C.Barbeau und D.v.Hobe, Chem.Ber.,
96, 3254(1963)
- [30] G.Wittig, Angew. Chem., 53, 243(1940)
- [31] K.Ziegler, K.Nagel und M.Patheiger, Z. anorg. Chem.,
282, 345(1955)
- [32] C.H.Schmidt, Chem. Ber., 103, 986(1970)
- [33] F.Arndt und J.Amende, Angew. Chem., 43, 444(1930)

Peter Klostermann

Lebenslauf

7.3.52	Als zweites Kind der Eheleute Reinhard Klostermann und Gerda Klostermann, geb. Mittelman in Schwelm geboren
1.4.58 - 31.3.62	Besuch der Volksschule in Wuppertal-Elberfeld
1.4.62 - 31.7.67	Besuch der Realschule in Wuppertal-Elberfeld
1.9.67 - 15.2.70	Absolvierung eines Chemiepraktikums bei den Lackfabriken Dr. Kurt Herberts & Co. GmbH in Wuppertal-Barmen
16.2.70 - 24.4.73	Studium an der Fachhochschule Niederrhein in Krefeld im Fachbereich Chemie. Abschluß als graduierter Ingenieur der Fachrichtung - Allgemeine Chemie-
13.2.73 - 31.7.73	Beschäftigt bei den Lackfabriken Dr. Kurt Herberts & Co. GmbH als technischer Angestellter. Arbeitsgebiet: Autolackentwicklung
Wintersemester 73/74	Aufnahme des Chemie-Studiums an der Ruhr-Universität Bochum
4.4.75	Abschluß der Diplomvorprüfung

- 18.4.77 Abschluß der Diplomhauptprüfung
- 23.5.77 - Anfertigung der Diplomarbeit unter
8.5.78 Anleitung von Herrn Prof. Dr. H.
Specker am Lehrstuhl für Anorganische
Chemie I der Ruhr-Universität Bochum.
Thema: Versuche zur Darstellung
N- und P-silylierter Phosphinimine
- 4.7.78 Beginn der Doktorarbeit unter Anlei-
tung von Herrn Prof. Dr. D. Sellmann
am Lehrstuhl für Allgemeine, Anorga-
nische und Analytische Chemie der
Universität-Gesamthochschule Paderborn
und gleichzeitige Aufnahme der
Assistententätigkeit.
- 1.10.80 Fortführung der Doktorarbeit unter
Anleitung von Herrn Prof. Dr. D.
Sellmann am Lehrstuhl für Anorganische
Chemie II der Friedrich-Alexander-
Universität Erlangen-Nürnberg. Tätig
als wissenschaftlicher Mitarbeiter

